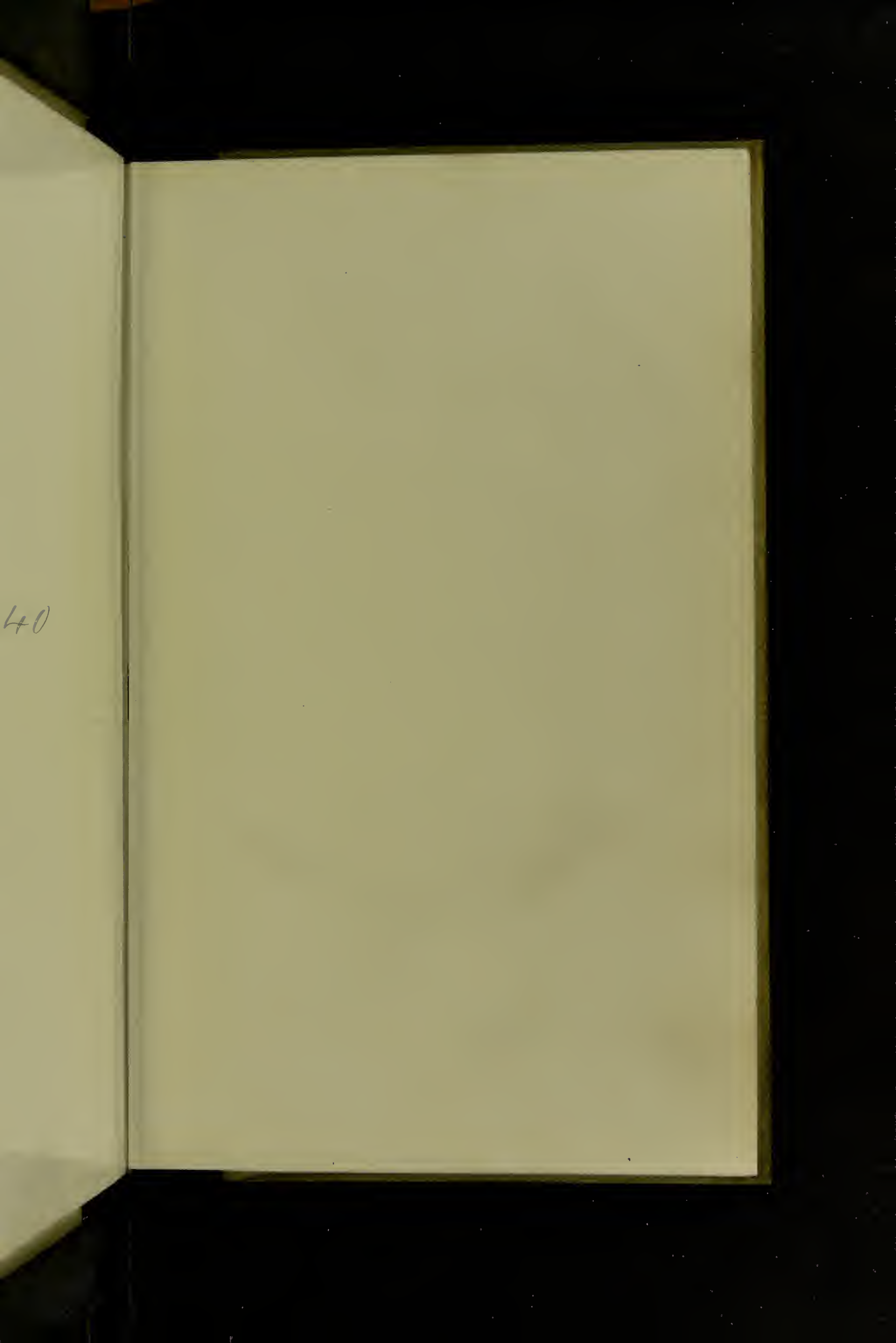










ORGANISCHE CHEMIE

FÜR ÄRZTE

IN ZWÖLF VORLESUNGEN

VON

DR. FELIX B. AHRENS,
PRIVATDOCENT DER CHEMIE AN DER UNIVERSITÄT ZU BRESLAU.



STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1894.

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

Einleitung.

Die Zahl der in den letzten Jahren auf den Markt gekommenen Heilmittel hat sich seit den grossen Erfolgen des Antipyrins in ausserordentlicher Weise vermehrt, und jeder Tag bringt Kunde von der Entdeckung neuer, physiologisch wirksamer Substanzen. Diese rege Thätigkeit der beteiligten Kreise ist ein erfreuliches Zeichen für den Fortschritt der Zeit: denn das planlose Herumprobieren wird mehr und mehr durch zielbewusste Forschung verdrängt; man hat erkannt, dass, wie alle Eigenschaften, auch die physiologischen abhängig sind von der chemischen Konstitution der Verbindungen, und auf Grund dieser Erkenntnis bereits ganze Gruppen, wie die der Alkohole, Pinakone, Harnstoffe u. s. w., streng wissenschaftlich durchforscht.

Das Ziel, für jede beabsichtigte Wirkung eine sicher funktionierende Verbindung herstellen zu können, liegt freilich noch in ferner Zukunft, aber der Anfang dazu ist gemacht.

Viele Substanzen, welche, wie die Toxine und Antitoxine, berufen sein dürften, für die praktische Medizin eine hervorragende Bedeutung zu erlangen, werden erst dann ihrer Aufgabe als segenbringende Heil-, bezw. Schutzmittel gerecht werden können, wenn sie als chemisch charakterisierte Individuen von stets derselben und genau abzumessender Wirkung vorliegen werden.

Durch diese Erfolge der neuesten Forschung sind Chemie

und Medizin enger miteinander verknüpft als je zuvor; und je mehr beide Wissenschaften einander in die Hand arbeiten, um so schneller wird man zu glänzendem Ziele gelangen.

Nicht jeder Arzt kann zugleich Forscher sein, aber jeder wird das Bedürfnis haben, mit seiner Zeit zu leben und vorwärtszuschreiten. So wird es ihm auch erwünscht sein, die Fortschritte, welche die Chemie der Arzneimittel zu verzeichnen hat, und die Wege, welche ihr für die Zukunft vorgeschrieben sind, im Zusammenhange kennen zu lernen.

Diesem Zwecke sollen die folgenden Vorlesungen, welche auf Veranlassung des physiologischen Vereins zu Breslau entstanden sind, dienen.

Mögen auch sie dazu beitragen, das Verhältnis zwischen Medizin und Chemie inniger zu gestalten und für die Notwendigkeit chemischen Verständnisses für den praktischen Arzt Zeugnis abzulegen.

Breslau, im Juni 1894.

Der Verfasser.

I. Vorlesung.

Bevor wir in die Besprechung des eigentlichen Themas dieser Vorlesungen, welche Ihnen in knapper Form einen möglichst klaren Ueberblick über die wichtigsten Körperklassen der organischen Chemie geben sollen, eintreten, gestatten Sie mir, in aller Kürze Ihnen diejenigen Gesetze ins Gedächtnis zurückzurufen, welche das Fundament chemischer Wissenschaft bilden und deren man als notwendiges Handwerkszeug bedarf, wenn man das Wesen chemischer Arbeit verfolgen will.

Wir brauchen zeitlich nicht weit zurückzugreifen, wollen wir diese Gesetze in historischer Reihenfolge an uns vorüberziehen lassen, sind sie doch fast ausnahmslos Kinder unseres Jahrhunderts.

Die erste konsequente Einteilung der Stoffe finden wir am Ende des 17. Jahrhunderts, und zwar in „brennbare“ und „nicht brennbare“, in „unverbrannte“ und „verbrannte“ Körper. Als Ursache des Unterschiedes dieser beiden grossen Körperklassen nahm man in den „brennbaren“ Stoffen einen besonderen Brennstoff, das „Phlogiston“, an, in dessen Entweichen der Vorgang der Verbrennung bestehen sollte.

Diese Vorstellung war falsch, hielt sich aber etwa hundert Jahre. Der Sturz derselben wurde durch eine einfache Ueberlegung und deren folgenschweren Beweis herbeigeführt. Wenn aus einem Körper etwas entweicht, so muss die übrigbleibende Masse leichter sein als die ursprüngliche. Bei der

Verbrennung aber tritt stets eine Gewichtszunahme ein. Das hatte man entweder gar nicht beachtet oder übersehen, weil die Verbrennungsprodukte oft gasförmig sind und sich deshalb dem Auge entziehen.

Während des „phlogistischen“ Zeitalters fehlte es freilich nicht an Beispielen, welche für die Gewichtszunahme eines Körpers bei der Verbrennung vollgültiges Zeugnis ablegten, doch, da die Ursache der Gewichtsvermehrung in geheimnisvolles Dunkel gehüllt blieb, ging man über die unbequemen Thatsachen entweder einfach hinweg oder erklärte sie durch die Annahme, das Phlogiston sei negativ schwer. Erst gegen Ende des 18. Jahrhunderts fand Lavoisier den wahren Zusammenhang. Danach besteht das Wesen der Verbrennung nicht in dem Entweichen, sondern vielmehr in einer Aufnahme von Substanz, in einer Verbindung der brennbaren Körper mit einem Bestandteile der atmosphärischen Luft, dem Sauerstoff, einem Vorgange, welchen wir seit dieser Erkenntnis „Oxydation“ nennen.

Es begann nun für die Chemie ein neues Zeitalter, dasjenige der quantitativen Chemie, welches den Schwerpunkt seiner Arbeit auf die Erforschung der Gewichtsverhältnisse verlegte, in welchem die einzelnen Stoffe sich miteinander vereinigen. Damit wurde ein ganz neues Arbeitsfeld eröffnet, welches rasch eine ungeahnte Ausdehnung gewann.

Die wichtigste Folge dieser Wendung war die Erkenntnis, dass Materie weder zerstört noch erzeugt wird, dass vielmehr stets, wenn sich Stoffe verbinden, das Gewicht der Verbindung genau gleich ist der Summe der Gewichte der Bestandteile.

Ein weiterer Erfolg der neuen Arbeitsweise war die Erkenntnis, dass einfache Stoffe sich stets nur in ganz bestimmten Verhältnissen miteinander verbinden, oder mit andern Worten, dass jede chemische Verbindung stets dieselbe Zusammensetzung hat. So vereinigt sich 1 Gewichtsteil Wasserstoff immer nur mit 35,5 Gewichtsteilen Chlor zu 36,5 Gewichtsteilen Chlorwasserstoff; und der Chlorwasserstoff enthält immer

auf 1 Teil Wasserstoff 35,5 Teile Chlor. Es verbindet sich immer 1 Gewichtsteil Wasserstoff mit 80 Gewichtsteilen Brom oder 127 Gewichtsteilen Jod; und weiter vereinigen sich 35,5 Gewichtsteile Chlor stets nur mit 108 Gewichtsteilen Silber, oder mit 39 Gewichtsteilen Kalium, oder mit 26 Gewichtsteilen Natrium. Aehnlich verhalten sich alle andern Stoffe, Elemente wie Verbindungen, indem sie sich nur nach ganz bestimmten Gewichtsmengen vereinigen oder in diese zerfallen.

Es kommt allerdings häufig vor, dass sich die Stoffe nicht nur in einem, sondern in mehreren Verhältnissen miteinander verbinden; aber diese verschiedenen Verhältnisse bilden dann Vielfache voneinander. So vereinigt sich ein Gewichtsteil Wasserstoff mit 8 Gewichtsteilen Sauerstoff, aber auch mit 16 Gewichtsteilen; die beiden Sauerstoffmengen verhalten sich wie 1 : 2.

Noch mannigfaltiger ist die Zahl der Verbindungen des Sauerstoffs mit Stickstoff, von welchem 1 Gewichtsteil sich verbindet mit 0,5696, 1,1392, 1,7088, 2,2784, 2,8480 Gewichtsteilen Sauerstoff. Diese Mengen stehen aber untereinander im Verhältnis 1 : 2 : 3 : 4 : 5.

Man bezeichnet diese Regel als Gesetz der „multiplen Proportionen“ und die Verhältniszahlen, nach welchen sich die Stoffe verbinden, als „Verbindungsgewichte“. Dieselben sind rein empirisch gefunden und frei von jeder Hypothese.

Diese „stöchiometrischen“ Gesetze, welche wir heute für eine der wichtigsten auf dem Gebiete der Naturwissenschaften jemals gemachten Entdeckungen halten, fanden durchaus nicht gleich freudige Anerkennung; deshalb wohl vor allem, weil man keinen Grund einsah, warum sich die Elemente gerade in den festgestellten und nicht auch in andern Verhältnissen verbinden sollten. Das änderte sich erst, als John Dalton 1804, durch eigene Untersuchungen zu denselben Gesetzen geführt, eine Erklärung dafür fand. Er arbeitete dazu eine alte Hypothese um, welche schon zwei Jahrtausend vor ihm griechische Philosophen ersonnen hatten, um die Zusammen-

setzung der Materie zu erklären. Er nahm an, dass alle Elemente nur bis zu einer gewissen Grenze teilbar sind, über die hinaus es eine weitere Teilbarkeit nicht giebt; so erhält er kleinste, unteilbare Teilchen und nennt dieselben Atome; diese Atome haben ein bestimmtes Gewicht, und es sind die Atome der verschiedenen Elemente verschieden schwer.

Eine chemische Verbindung kommt nun dadurch zu stande, dass sich die verschiedenen Elemente aneinanderlegen; ein Atom von einem Elemente verbindet sich mit einem oder zwei oder mehr Atomen eines andern. In den Gewichten, in denen diese Vereinigung sich vollzieht, kommt aber die Schwere der Atome zum Ausdruck, und so sind die Verbindungsgewichte als die Gewichte der Atome oder Multipla derselben anzusehen.

Auf diese Weise können wir also, wenn wir nur wissen, wie viele Atome des einen Elementes sich mit wie vielen des andern verbinden, das relative Gewicht der Atome ermitteln. Ueber das absolute Gewicht erfahren wir freilich nichts dadurch, doch bedürfen wir dieser Kenntnis auch nicht notwendig.

So stellen sich die „Atomgewichte“ uns als Verhältniszahlen entgegen, und wir bedürfen deshalb einer Einheit, auf welche alle übrigen Werte bezogen werden. Dalton wählte dazu sehr zweckmässig das leichteste aller bekannten Elemente, den Wasserstoff.

Die Atome, die kleinsten Teilchen, aus welchen sich die Verbindungen zusammensetzen, können im freien Zustande nicht als selbständige Massen existiren; es sind dazu mindestens zwei miteinander verbundene Atome nötig; diese kleinsten, im freien Zustande existenzfähigen Massen nennen wir „Moleküle“. Diese können aus lauter gleichartigen Atomen, z. B. HH oder, kürzer geschrieben, $H^2 (= H_2)$, oder aus ungleichartigen Atomen, z. B. HCl, bestehen.

Um eine einheitliche Bezeichnung zu ermöglichen, schlug schon im Anfange dieses Jahrhunderts Wollaston vor, man möge, ohne sich um die doch hypothetisch bleibenden Atomgewichte zu kümmern, durch die chemischen Zeichen die

experimentell bestimmbaren „Aequivalente“ darstellen. Darunter versteht man solche Mengen verschiedener Stoffe, welche völlig oder nahezu dieselbe Wirkung auszuüben vermögen: die Aequivalentgewichte der Elemente sind daher diejenigen Quantitäten derselben, welche entweder dieselben Verbindungen einzugehen vermögen wie 1 Gewichtsteil Wasserstoff oder auch selbst sich mit 1 Gewichtsteil Wasserstoff vereinigen können. So sind 1 Gewichtsteil Wasserstoff äquivalent oder gleichwertig 35,5 Gewichtsteilen Chlor oder 80 Gewichtstheilen Brom oder 127 Gewichtsteilen Jod oder 108 Gewichtsteilen Silber u. s. w. Es fallen in diesen Beispielen die „Aequivalentgewichte“ mit den „Atomgewichten“ zusammen. Das ist indessen nicht immer der Fall; es giebt vielmehr Elemente, welche die Fähigkeit haben, sich pro Atom mit 2, mit 3, mit 4 und mehr Atomen Wasserstoff zu vereinigen oder diese zu ersetzen; solche Elemente bezeichnet man als zwei-, drei-, vier-, mehrwertig oder als bi-, tri-, tetra-, polyvalent; z. B. sind die Elemente Schwefel, Sauerstoff, Baryum, Calcium u. a. m. zweiwertig, d. h. 1 Atom Schwefel, 1 Atom Sauerstoff vereinigen sich mit 2 Atomen Wasserstoff zu Verbindungen H^2S (Schwefelwasserstoff), H^2O (Wasser); und 1 Atom Baryum oder Calcium vermag 2 Atome Wasserstoff zu ersetzen, so dass z. B. aus einer Verbindung H^2Cl^2 durch Ersatz des Wasserstoffs durch Baryum [Ba] $BaCl^2$ wird.

Stickstoff (Nitrogenium, N), Arsen (As), Antimon (Stibium, Sb) u. a. sind dreiwertig, d. h. sie vereinigen sich pro Atom mit 3 Atomen Wasserstoff zu NH^3 (Ammoniak), AsH^3 (Arsenwasserstoff), SbH^3 (Antimonwasserstoff).

In diesen Fällen ist also 1 Atom = 32 Gewichtsteile Schwefel oder 1 Atom = 16 Gewichtsteile Sauerstoff gleichwertig 2 Atomen = 2 Gewichtsteilen Wasserstoff; ferner ist 1 Atom = 14 Gewichtsteile Stickstoff äquivalent 3 Atomen = 3 Gewichtsteilen Wasserstoff u. s. f. oder, mit andern Worten, es sind die Atomgewichte dieser Elemente doppelt oder dreifach so gross wie die Aequivalentgewichte.

Welche Werte wir aber auch unseren Betrachtungen zu Grunde legen, stets erhalten wir einen Ausdruck für das Verhältnis zwischen den Massen, welche die Elemente vereinigen. Dem Sinne aller unserer physikalisch-chemischen Kenntnisse nach ist aber die Masse einer Substanz eben die Eigenschaft, von welcher alle andern Eigenschaften abhängen müssen, denn sie werden durch dieselben Bedingungen und Kräfte bestimmt, welche sich in dem Gewichte eines Körpers offenbaren; das Gewicht ist aber der Masse der Substanz direkt proportional.

Es ist daher am natürlichsten, nach einer Abhängigkeit zwischen den Eigenschaften und Aehnlichkeiten einerseits und den Atomgewichten der Elemente andererseits zu suchen. Sie findet sich in der That in solchem Grade, dass die Formen und Eigenschaften der Verbindungen der Elemente geradezu eine periodische Funktion der Atomgewichte der Elemente bilden.

Ordnet man die Elemente nach steigendem Atomgewichte, so findet man, dass nach gewissen Intervallen ähnliche Elemente wiederkehren. Es reihen sich so die Elemente in mehrere Perioden ein, wie folgende beiden Reihen zeigen mögen:

I.	Li = 7; (Lithium)	Be = 9; (Beryllium)	B = 11; (Bor)	C = 12; (Kohlenstoff)	N = 14; (Stickstoff)	O = 16; (Sauerstoff)	Fl = 19. (Fluor)
II.	Na = 23; (Natrium)	Mg = 24; (Magnesium)	Al = 27; (Aluminium)	Si = 28; (Silicium)	P = 31; (Phosphor)	S = 32; (Schwefel)	Cl = 35,5. (Chlor)

In diesen Perioden zeigt sich eine allmähliche, gesetzmässige Aenderung in den Eigenschaften der nebeneinanderstehenden Elemente, während die untereinanderstehenden die grösste Aehnlichkeit aufweisen.

Die gesetzmässige Aenderung tritt besonders auffallend in den messbaren, physikalischen Eigenschaften zu Tage, welche alle in der Mitte der Perioden ein Maximum oder ein Minimum aufweisen. Ein Vergleich der spezifischen Gewichte der Elemente der zweiten Reihe in festem Zustande ergiebt beispielsweise:

	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Spez. Gew.	0,67	1,7	2,5	2,5	2,0	1,9	1,3

Gleiche Gesetzmässigkeit findet sich in den chemischen Eigenschaften, zunächst in der Wertigkeit oder Valenz der Elemente. Diejenigen der ersten Vertikalreihe sind einwertig, die der zweiten zweiwertig, die der dritten dreiwertig; in der vierten wird das Maximum erreicht mit der Tetravalenz; dann geht die Wertigkeit wieder abwärts: die fünfte Reihe enthält dreiwerthige, die sechste zweiwertige, die siebente einwertige Elemente.

Seinen natürlichsten Ausdruck findet dieses Steigen und Fallen der Valenz in den Verbindungen der Elemente mit Wasserstoff oder, wo solche Verbindungen nicht existieren, mit andern gleichwerthigen Elementen, die mit R bezeichnet werden mögen:

I	II	III	IV	III	II	I
NaR	MgR^2	AlR^3	SiH^4	PH^3	SH^2	ClH

Im Gegensatz hierzu nimmt in den salzbildenden Oxyden der Maximalwert der Elemente successiv zu, z. B.

I	II	III	IV	V	VI	VII
Na^2O	Mg^2O^2	Al^2O^3	Si^2O^4	P^2O^5	S^2O^6	Cl^2O^7

Besonders deutlich stellt sich in dem periodischen System das Verhältnis der Nichtmetalle zu den Metallen dar. Die ersten Glieder aller Perioden — auf der linken Seite — bestehen aus den elektropositiven, die stärksten Basen bildenden Metallen, den Alkalimetallen und den Erdalkalimetallen; dann schwächt sich der basische Charakter allmählich ab; die in der Mitte der Perioden stehenden Elemente C, Si nehmen eine vermittelnde Stellung ein, sie zeigen sowohl metallische wie nichtmetallische Eigenschaften; darauf aber tritt der elektronegative, säurebildende Charakter der Nichtmetalle hervor und nimmt, in den Perioden nach rechts zu anwachsend, zu, bis er in den letzten Gliedern Fl, Cl das Maximum erreicht.

Eine gleiche Gesetzmässigkeit zeigt sich bei allen bisher darauf geprüften Eigenschaften, so beim Atomvolumen, den thermochemischen Eigenschaften u. s. f.; sie alle sind Funktionen der Atomgewichte der Elemente.

In dem periodischen Systeme kommt so jedem Elemente eine Stelle zu, welche durch die Gruppe und die Reihe bestimmt wird. Durch diese wird auf die Grösse des Atomgewichts, die Eigenschaften und die Form des höchsten Oxydes, der Wasserstoff- und anderen Verbindungen, überhaupt auf die qualitativen und quantitativen Eigenschaften eines Elementes hingewiesen, wenn schon noch ausserdem eine ganze Reihe von Einzelheiten oder individuellen Eigenschaften vorhanden bleiben, deren Ursache, nach der dem Systeme zu Grunde liegenden Lehre, in den geringen Unterschieden der Atomgewichte zu suchen ist. Wenn in einer Gruppe (diese wird durch die untereinanderstehenden Elemente gebildet), welche die Elemente R^1 R^2 R^3 enthält, in der Reihe (das sind die nebeneinanderstehenden Elemente) eines dieser Elemente, z. B. vor R^2 das Element Q^2, steht und auf R^2 das Element T^2 folgt, so lassen sich die Eigenschaften von R^2 aus den Eigenschaften der dasselbe umgebenden Elemente $R^1 R^3 Q^2 T^2$ bestimmen:

$$\begin{array}{ccc} & R^1 & \\ Q^2 & R^2 & T^2 \\ & R^3 & \end{array}$$

Es muss z. B. das Atomgewicht von $R^2 = \frac{1}{4}(R^1 + R^3 + Q^2 + T^2)$ sein.

Nehmen wir ein konkretes Beispiel: Das Selen steht in einer Gruppe mit Schwefel ($S = 32$) und Tellur ($Te = 125$); vor demselben steht Arsen ($As = 75$), und es folgt ihm Brom ($Br = 80$). Aus dem obigen Schema wird also

$$\begin{array}{ccc} & S_{(32)} & \\ As_{(75)} & Se_{(?)} & Br_{(80)} \\ & Te_{(125)} & \end{array}$$

und es berechnet sich das Atomgewicht des Selens $= \frac{1}{4}(32 + 125 + 75 + 80) = 78$, was thatsächlich stimmt.

Auf dieselbe Weise könnten auch andere Eigenschaften des Selens bestimmt werden, wenn sie nicht bekannt wären. Beispielsweise muss sich das Selen mit Wasserstoff verbinden, und zwar 1 Atom Selen mit 2 Atomen Wasserstoff zu der Verbindung SeH^2, denn das Arsen vereinigt sich mit 3 Atomen Wasserstoff zu AsH^3, Arsenwasserstoff, das Brom verbindet sich mit 1 Atom Wasserstoff zu BrH, Bromwasserstoff, folglich muss das zwischen beiden stehende Se sich mit 2 Atomen Wasserstoff zu SeH^2, Selenwasserstoff, vereinigen, und dieser muss solche Eigenschaften aufweisen, die als mittlere zwischen denen von AsH^3 und BrH erscheinen.

Selbst die physikalischen Eigenschaften des Selens und seiner Verbindungen, deren Zusammensetzung sich schon aus der Zugehörigkeit dieses Elementes zur Gruppe ergiebt, lassen sich mit grosser Annäherung an die Wirklichkeit nach den Eigenschaften der umgebenden As, Te, S, Br bestimmen.

Auf diese Weise ist es möglich, die Eigenschaften noch nicht entdeckter Elemente vorauszusagen.

Als im Jahre 1869 das periodische System erkannt und aufgestellt wurde, fehlten in demselben noch eine ganze Anzahl von Elementen. Namentlich waren es drei, die dann später ein ganz besonderes Interesse erlangt haben.

Es fanden sich nämlich hinter Silicium, hinter Bor und hinter Aluminium Lücken im Systeme, welche Mendelejeff durch die hypothetischen Elemente Eka- (d. h. ein-) Silicium, Ekabor und Ekaaluminium ausfüllte. Nach ihrer Stellung im Systeme bestimmte er 1871 die sämtlichen Eigenschaften dieser nicht existierenden Elemente und ihrer Verbindungen, und er hatte den Triumph, dass diese drei Elemente nacheinander entdeckt und mit sämtlichen vorausgesagten Eigenschaften ausgestattet gefunden wurden. Nach den Ländern, in welchen die dieselben enthaltenden Mineralien aufgefunden wurden, erhielt das Ekasilicium den Namen Germanium, das Ekabor Scandium, und das Ekaaluminium wurde Gallium getauft.

Wahrlich, ein glänzendes Zeugnis für die Richtigkeit des periodischen Gesetzes!

Naheliegend ist es, dieses Gesetz nun auch zur Kontrolle gefundener und berechneter Atomgewichtszahlen heranzuziehen, und auch hier hat es sich bestens bewährt.

Das periodische Gesetz zwingt zu der Annahme, dass die verschiedenen elementaren Atome Aggregate oder Kondensationen ein und derselben Ursubztanz sein müssen — ein der erkannten Einheit aller Kräfte notwendig korrelatives Postulat; nur dann ist es begreiflich, dass die Eigenschaften der Elemente Funktionen ihrer Atomgewichte darstellen.

Schon 1815 sprach Prout diese Hypothese in der Form aus, dass alle Atomgewichte Multipla von dem des Wasserstoffs seien; den Beweis für die Richtigkeit dieser Hypothese anzutreten, haben verschiedene Forscher unternommen, namentlich Stas hat bei seiner Prüfung der Atomgewichte eine erstaunliche Sorgfalt und experimentelle Geschicklichkeit verwendet. Aber das Resultat deckte sich nicht mit Prouts Hypothese. Das Bemerkenswerte haben diese Versuche indessen doch ergeben, dass von den 18—20 Elementen, deren Atomgewichte möglichst genau festgestellt sind, etwa 10 (Li, K, Na, C, O, S, N u. a.) sich ganzen Zahlen so nähern, dass ein völliges Zusammenfallen mit denselben nicht ausgeschlossen ist.

Indessen unsere Methoden und Beobachtungen sind doch dem Ideale nicht gleich, noch sind wir von dem Ende der Erkenntnis weit entfernt, und so dürfen wir von der Zukunft erwarten, dass sie auch in Bezug auf dieses Problem noch manche überraschenden Thatsachen zeitigen wird.

II. Vorlesung.

Werfen sie einen Blick auf die Ihnen bekannte Reihe

Li Be B C N O Fl

so sehen Sie, dass das interessanteste Element derselben entschieden der durch seine mittlere Stellung bevorzugte Kohlenstoff (Carboneum, C) sein muss. Er bildet einmal den vermittelnden Uebergang der Metalle zu den Nichtmetallen und vereinigt in sich die Eigenschaften beider; dadurch gewinnt er die Fähigkeit, sich sowohl mit Nichtmetallen, wie O, Cl, Br, J, P u. s. w., als auch mit Metallen, z. B. H, Fe u. a., zu vereinigen, wodurch er von vornherein zur Bildung einer grösseren Zahl von Verbindungen befähigt ist als andere Elemente. Dann ist er durch seine Stellung als vierwertig oder tetravalent charakterisiert und lässt auch dadurch eine sehr grosse Zahl von Kombinationen mit anderen Elementen voraussehen.

Doch nicht nur in seinen und durch seine Verbindungen nötigt der Kohlenstoff uns unser Interesse ab; schon als Element zeigt er eigentümlich fesselnde Erscheinungen. Er kommt nämlich in voneinander ganz verschiedenen Formen vor, die wir als allotrope Modifikationen bezeichnen. Diese sind der Diamant und der Graphit — die beide krystallisierten Kohlenstoff darstellen — und die amorphe Kohle, die als Stein-, Holz-, Knochenkohle, als Braunkohle, Torf u. s. w. in grossen Massen die verschiedenartigste Verwendung findet.

Alle diese verschiedenen Formen werden dadurch als Kohlenstoff charakterisiert, dass sie als einziges Verbrennungsprodukt Kohlensäure, eine Verbindung von Kohlenstoff mit Sauerstoff von der Formel CO^2 liefern.

Zu unterscheiden sind sie ausser durch ihre physikalischen Eigenschaften, wie Dichte, Härte etc., auch leicht chemisch durch ihr Verhalten zu chlorsaurem Kalium und Salpetersäure. Dieses Gemisch greift den Diamanten fast gar nicht an, führt den Graphit in eine eigentümliche, krystallisierte Säure, die „Graphitsäure", über und erzeugt aus amorpher Kohle wasserlösliche Humussubstanz.

Während amorpher Kohlenstoff und Graphit leicht künstlich herzustellen sind — ersterer entsteht stets bei der Zersetzung von organischer Substanz; letzterer krystallisiert, wenn amorphe Kohle in geschmolzenem Eisen aufgelöst ist, nach dem Erkalten des Metalles aus —, hat der Diamant ausserordentlich lange allen diesbezüglichen Versuchen entschiedenen Widerstand entgegengesetzt. Zwar hat man verschiedenemal gehört, das Problem sei gelöst, aber stets handelte es sich nur um minimale Mengen Pulver, die als Diamant sich absolut sicher nicht identifizieren liessen. Erst vor kurzem ist die Aufgabe von Moissan nun wirklich gelöst worden. Chemisch gereinigte Zuckerkohle wurde zu dem Zwecke in einem Cylinder aus weichem Eisen, welcher durch einen Stöpsel aus demselben Metall verschliessbar war, sehr stark zusammengepresst; dann wurden im elektrischen Ofen bei 3000° C. 120—200 g weiches Eisen in einem Tiegel in einigen Minuten geschmolzen und in das flüssige Bad der Cylinder mit der Kohle gesteckt. Der Tiegel wurde dann sofort herausgenommen und in Wasser gestellt. Dadurch bildete sich schnell eine feste Eisenkruste, während der Kern flüssig blieb; sobald die Kruste dunkle Rotglut zeigte, wurde die Masse aus dem Wasser entfernt und an der Luft abkühlen gelassen. Das Eisen dehnt sich beim Erstarren sehr stark aus; da nun die feste äussere Kruste der Volumzunahme des inneren Kernes Widerstand entgegensetzt, so wird dieser beim Erkalten einem sehr hohen Drucke ausgesetzt.

Nach völligem Erkalten wurde der Metallregulus in Salzsäure gelöst und der aus Kohle bestehende Rückstand nacheinander mit Fluorwasserstoffsäure, konzentrierter Schwefelsäure

und endlich mit chlorsaurem Kalium und Salpetersäure behandelt, wodurch aller amorpher Kohlenstoff und sämtlicher Graphit entfernt wurde. Es blieben kleine, schwarze und auch durchsichtige Krystalle zurück, welche alle Eigenschaften des Diamants zeigten, also sein spezifisches Gewicht besassen, zu Kohlensäure verbrannten, Rubin ritzten u. s. w.

In derselben Weise wie Eisen haben auch andere Metalle, wie Silber etc., sich zur Erzeugung von Diamanten aus Kohle geeignet erwiesen. —

Wird Kohlenstoff verbrannt, so entsteht bei genügendem Zutritt von atmosphärischer Luft nur Kohlendioxyd CO^2, Kohlensäureanhydrid, gewöhnlich kurz Kohlensäure genannt; fehlt es an Sauerstoff, so entsteht daneben oder nur Kohlenoxyd, CO. Beide Gase sind Ihnen in ihren Eigenschaften bekannt, und ich würde sie gar nicht erwähnen, glaubte ich nicht, dass die verschiedenen Formen des Kohlendioxyds manchem von Ihnen noch nicht entgegengetreten sein dürften.

Das Kohlensäureanhydrid ist bekanntermassen ein Gas, das schwerer ist als die Luft, weder Atmung noch Verbrennung unterhält u. s. w. Dieses Gas lässt sich leicht in den tropfbar flüssigen Aggregatzustand überführen; es genügt bei 0^0 dazu schon ein Druck von 30 Atmosphären; höhere Temperaturen erfordern einen entsprechend höheren Druck; indessen darf die Temperatur nicht $+32^0$ C. überschreiten, denn oberhalb derselben gelingt die Verflüssigung des Gases nicht mehr, selbst durch einen noch so hohen Druck.

Dieses Phänomen zeigen alle Gase: oberhalb einer gewissen Temperatur gelingt ihre Verflüssigung unter keinen Umständen. Diese gewisse Temperatur nennt man daher die „kritische Temperatur“.

Die flüssige Kohlensäure ist farblos, nicht mischbar mit Wasser, aber löslich in Alkohol, Aether, Oelen. Sie hält sich bei gewöhnlicher Temperatur und Atmosphärendruck einige Zeit an der Luft, da sie zur Verdampfung einer grossen Wärmemenge bedarf. Geht die Verdampfung rasch vor sich, besonders beim Ausfliessenlassen der Flüssigkeit in dünnem

Strahle, so erfolgt eine so starke Temperaturerniedrigung, dass ein Teil der Kohlensäure in eine feste, schneeartige Masse, in feste Kohlensäure, verwandelt wird.

Bei der Berührung mit dieser festen Kohlensäure erstarren Wasser, Quecksilber und viele andern Flüssigkeiten.

In diesem Zustande vermag sich die Kohlensäure längere Zeit zu halten, da sie zur Vergasung noch mehr Wärme bedarf als die flüssige, beträgt doch ihre Temperatur gegen — 78° C. Man kann sie ohne Gefahr auf die Hand legen, da sich um das feste Kohlendioxyd stets eine die Haut schützende Hülle von gasförmiger Kohlensäure befindet; drückt man aber die feste Masse zwischen den Fingern, so dass die Gashülle verdrängt wird und direkte Berührung stattfindet, so wirkt sie wie glühendes Metall: sie erzeugt schwere Brandwunden.

Mengt man festes Kohlensäureanhydrid mit Aether, so erhält man eine halbflüssige Masse, welche zur Erzeugung von grossen Kältegraden noch geeigneter ist als festes Kohlendioxyd allein, weil sie die Wärme besser leitet; im Vakuum erniedrigt sich ihre Temperatur bis zu — 140°. Dieses Gemisch ist besonders geeignet zur Verflüssigung von Gasen, wie Chlor, Stickoxydul, Aethylen u. a.

In allen organischen Gebilden finden wir den Kohlenstoff als nie fehlendes Element; daher hat man den Verbindungen, welche Kohlenstoff als charakteristischen Bestandteil enthalten, den Namen „organische“ Verbindungen gegeben. Sie sind alle daran kenntlich, dass sie beim Erhitzen für sich, bei der „trockenen Destillation“, unter Abscheidung von schwarzer, glänzender Kohle zerfallen. Dieser Zerfall tritt natürlich bei verschiedenen Körpern bei verschiedenen Temperaturen ein.

Die Zahl der organischen Verbindungen ist unendlich gross; schon durch Kombination von Kohlenstoff mit Wasserstoff allein lassen sich ausserordentlich viele Verbindungen ableiten. Der Kohlenstoff ist vierwertig und vermag sich mit Wasserstoff zu verbinden. Die einfachste so entstehende Verbindung muss daher die Form haben CH^4. Sie können sich

das Kohlenstoffatom als Centrum in einem Kreise befindlich und seine vier Valenzen von da aus symmetrisch nach allen Seiten ausstrahlend denken.

$$\begin{array}{ccc} & H & \\ & | & \\ H— & C & —H \\ & | & \\ & H & \end{array} = CH^4 = CH_4.$$

Wie bei allen Elementen sind auch zur Sättigung der vier Valenzen eines Kohlenstoffatoms nicht nur Wasserstoffatome, sondern alle diesem gleichwertigen Atome anderer Elemente befähigt, wie Chlor, Brom, Jod u. a. Wir erhalten z. B. mit diesen Elementen folgende Verbindungen:

$$\begin{array}{ccc} & Cl & \\ & | & \\ H— & C & —H \\ & | & \\ & H & \\ & CH^3Cl & \end{array} \quad \begin{array}{ccc} & Cl & \\ & | & \\ Br— & C & —H \\ & | & \\ & H & \\ & CH^2ClBr & \end{array} \quad \begin{array}{ccc} & Cl & \\ & | & \\ Br— & C & —H \\ & | & \\ & Br & \\ & CHClBr^2 & \end{array} \quad \begin{array}{ccc} & Cl & \\ & | & \\ J— & C & —H \\ & | & \\ & Br & \\ & CHClBrJ & \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} & Cl & \\ & | & \\ J— & C & —Br \\ & | & \\ & Br & \\ & CClBr^2J & \end{array} \quad \text{u. s. w.}$$

Es ist aber das Kohlenstoffatom zur Sättigung seiner Valenzen nicht nur auf andere Elemente angewiesen; es vermag vielmehr ein Kohlenstoffatom seine Valenzen auch durch diejenigen eines zweiten Kohlenstoffatoms zu binden. Dadurch kommen wir zunächst zu folgendem Körper:

$$\begin{array}{ccccc} & H & & H & \\ & | & & | & \\ H— & C & —\cdots— & C & —H \\ & | & & | & \\ & H & & H & \end{array} = C^2H^6.$$

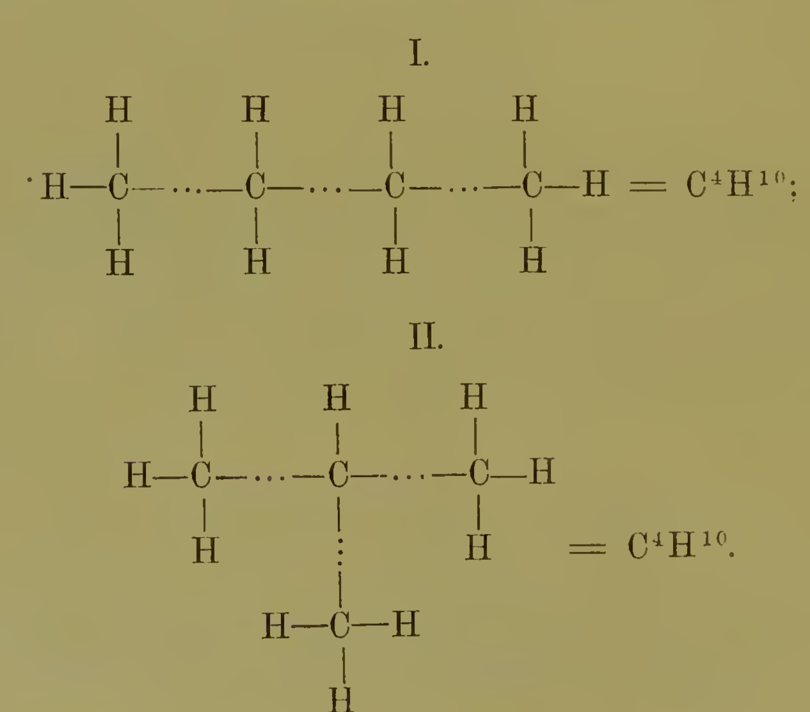
Eines solchen Austausches sind nun alle vier Valenzen jedes Kohlenstoffatoms gleichmässig fähig. Wir können deshalb weiter bilden:

```
     H        H        H
    I|      II|     III|
  H—C—····—C—····—C—H  =  C³H⁸.
     |        |        |
     H        H        H
```

Man sieht leicht, dass man auf diese Weise unbegrenzt lange Ketten konstruieren kann.

In der Verbindung C^3H^8 haben wir, wie ein Blick auf das Schema zeigt, zwei verschieden abgesättigte Kohlenstoffatome; die mit I und III bezeichneten tauschen je drei Valenzen gegen Wasserstoff, je eine gegen Kohlenstoff aus; das mittlere Atom II dagegen tauscht zwei Valenzen gegen Wasserstoff und zwei Valenzen gegen Kohlenstoff aus.

Wollen wir nun aus der Verbindung C^3H^8 in derselben Weise, wie sie aus C^2H^6 entstanden ist, eine neue Verbindung konstruieren, welche ein Kohlenstoffatom mehr enthält, so können wir offenbar dieses C-Atom — mit den zugehörigen drei Wasserstoffatomen — entweder rechts oder links an ein endständiges, oder aber an das mittlere Kohlenstoffatom anhängen. Wir erhalten so folgende beiden Formen:



Beide Verbindungen haben die Molekularformeln C^4H^{10}; ihre empirische Zusammensetzung ist also gleich; aber ihre Eigenschaften sind verschieden, und diese Verschiedenheit findet ihre natürliche Erklärung in der oben skizzierten verschiedenen Anordnung der Atome, in der Verschiedenheit ihrer Struktur.

Solche Verbindungen nun, welche bei gleicher empirischer Zusammensetzung verschiedene, durch die Struktur bedingte Eigenschaften zeigen, nennt man „isomere“ Verbindungen. Die Anzahl der Isomeren wächst mit der Zahl der C-Atome und der Länge der Ketten.

So muss z. B. das folgende Glied der Reihe C^5H^{12} in drei strukturverschiedenen, isomeren Verbindungen existieren; nämlich:

```
        H  H  H  H  H
        |  |  |  |  |
I.    H—C—C—C—C—C—H
        |  |  |  |  |
        H  H  H  H  H

             H
             |
          H—C—H
          H  |  H  H
          |  |  |  |
II.     H—C—C—C—C—H
          |  |  |  |
          H  H  H  H

               H
               |
            H—C—H
         H     |     H
         |     |     |
III.   H—C————C————C—H
         |     |     |
         H     |     H
            H—C—H
               |
               H
```

Indem man diesen Aufbau der Verbindungen fortsetzt, bekommt man eine Reihe, in welcher jedes folgende Glied 1 C und 2 H mehr enthält als das vorhergehende:

CH^4 Methan,
C^2H^6 Aethan,
C^3H^8 Propan,
C^4H^{10} Butane,
C^5H^{12} Pentane,
C^6H^{14} Hexane,
C^7H^{16} Octane,
⋮
C^nH^{2n+2}.

Mit der Länge der Kette wächst auch die Zahl der möglichen Isomeren.

Solche Reihen, wie die vorliegende, nennt man „homolog“, und diese speziell bezeichnet man als „Fettreihe“, weil sich von ihr die Fette und Fettsäuren ableiten, die zuerst näher bekannt waren. Besser nennt man sie „Methanreihe“, nach ihrem Anfangsgliede Methan, aus welchem sich die „homologen“ Kohlenwasserstoffe leicht ableiten und auch herstellen lassen.

Als Repräsentanten der Reihe will ich Ihnen dieses Anfangsglied vorführen:

Das Methan oder Sumpfgas bildet sich stets bei der Verwesung organischer Substanz und entwickelt sich daher in Sümpfen und in Kohlengruben — weshalb es auch Grubengas heisst —, in denen es, mit Luft gemengt, die „schlagenden Wetter“ verursacht.

In einigen Gegenden, wie bei Baku und in den Petroleumdistrikten Amerikas, entströmt es in grossen Mengen der Erde.

Künstlich erhält man es leicht durch Erhitzen eines Gemenges von Natriumacetat mit Barythydrat:

$$\underset{\text{Natriumacetat}}{CH^3COONa} + Ba(OH)^2 = CH^4 + NaOH + BaCO^3.$$

Das Methan ist ein farb- und geruchloses Gas, das durch starken Druck und durch Kälte verdichtet werden kann. Es

löst sich wenig in Wasser, mehr in Alkohol und brennt mit schwach leuchtender, gelblicher Flamme. Bei andauerndem Durchschlagen elektrischer Funken wird es in die Elemente C und H zerlegt.

Das Methan und seine Homologen finden sich sämtlich in den Petroleumkohlenwasserstoffen; sie entstehen alle bei der trockenen Destillation von komplizierteren Kohlenstoffverbindungen, namentlich von Holz, Braunkohle und Steinkohle.

Die niederen Glieder der Methanreihe, bis zum Butan C^4H^{10}, sind in Alkohol und Aether lösliche Gase; die mittleren stellen farblose Flüssigkeiten dar, und die höheren endlich sind feste, krystallinische Körper, die den Namen „Paraffine" führen.

Die spezifischen Gewichte der flüssigen und festen Kohlenwasserstoffe nehmen mit den Molekulargewichten zu; stets aber bleiben sie kleiner als das spezifische Gewicht des Wassers.

Auch die Siedepunkte steigen stetig. Chemisch sind die Methankohlenwasserstoffe sehr indifferent.

III. Vorlesung.

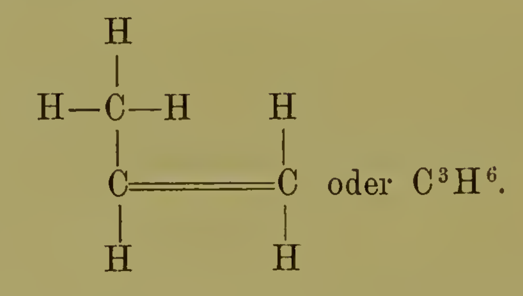
In dem Methan und seinen Homologen haben wir eine Reihe von Verbindungen kennen gelernt, welche dadurch charakterisiert waren, dass in ihnen Kohlenstoffatome je eine Valenz mit je einer Valenz anderer Kohlenstoffatome austauschten. Damit ist aber die charakteristische Eigentümlichkeit des Kohlenstoffs nicht erschöpft; er vermag auch zwei seiner Valenzen gegen zwei Valenzen eines anderen Kohlenstoffatoms abzusättigen, z. B.

$$\begin{array}{ccc} H & & H \\ | & & | \\ C & = & C \\ | & & | \\ H & & H \end{array} \quad \text{oder} \quad C^2H^4.$$

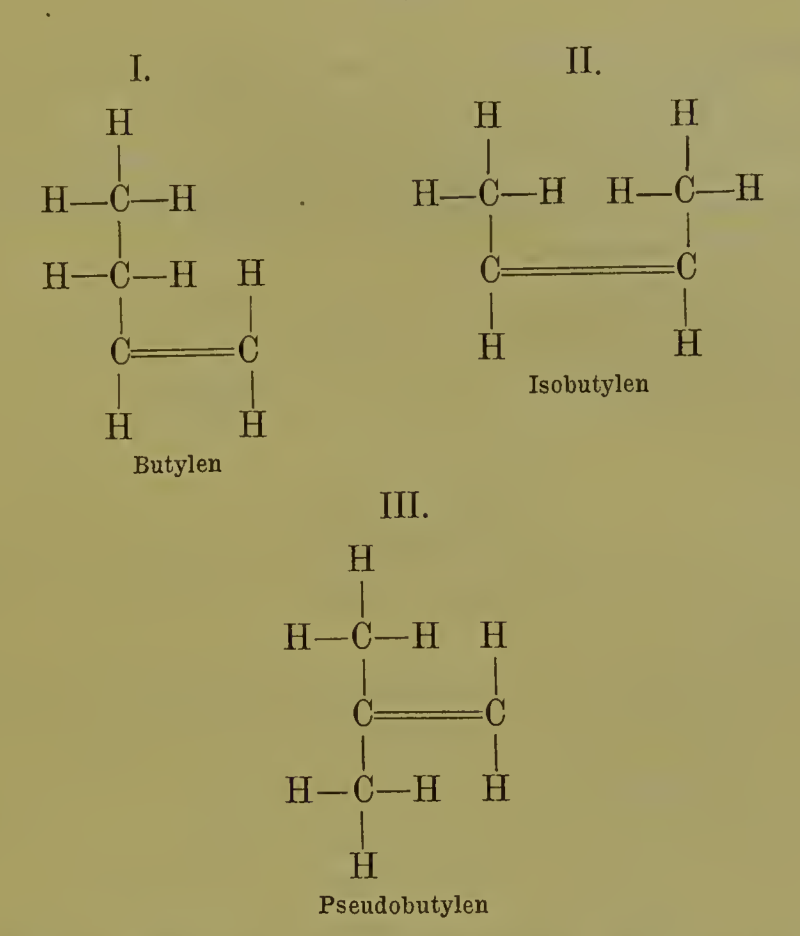
Aethylen

In dieser Verbindung ist der Kohlenstoff „doppelt gebunden". Dieses Aethylen bildet nach denselben Gesetzen wie das Methan eine homologe Reihe, deren sämtliche Glieder stets zwei miteinander doppelt gebundene C-Atome aufweisen.

Das erste Homologe ist das Propylen:



Das folgende Glied C^4H^8 lässt drei Iomere voraussehen:



Um die Struktur solcher Isomeren zum Ausdruck zu bringen, bedient man sich einer kürzeren Schreibweise. Denkt man sich aus dem Methan und seinen Homologen CH^4, C^2H^6, C^3H^8, C^4H^{10} u. s. f. ein Wasserstoffatom herausgenommen, so bleiben Reste CH^3, C^2H^5, C^3H^7, C^4H^9, die man als Methyl, Aethyl, Propyl, Butyl etc. bezeichnet; dieselben existieren als Verbindungen nicht, vermögen aber in Verbindungen einzutreten und nehmen in denselben den Wert eines Atoms Wasserstoff ein, so dass sie sich wie einwertige Elemente verhalten. Dies bringt man in den Strukturformeln zum Ausdruck, indem man statt

```
   H           H
   |           |
H—C—H;     H—C—H  etc. kurz CH³, C²H⁵ etc.
   |           |
           H—C—H
               |
```

schreibt und diese Reste wohl auch in eine Klammer setzt: (CH^3); (C^2H^5) etc.

Mit Hilfe dieser kürzeren Schreibweise nehmen die Strukturformeln der oben angeführten drei isomeren Butylene folgendes Aussehen an:

I.

$$C^2H^5—CH{=}CH^2;$$

Butylen

II.

$$CH^3—CH{=}CH—CH^3;$$

Isobutylen

III.

$$\begin{matrix} H^3C \\ H^3C \end{matrix}{>}C{=}CH^2.$$

Pseudobutylen

Das nächste Homologe C^5H^{10} lässt fünf Isomeriefälle voraussehen u. s. w.

Wir erhalten hier eine zweite homologe Reihe, deren Glieder

$$CH^2,\ C^2H^4,\ C^3H^6,\ C^4H^8,\ C^5H^{10} \ldots C^nH^{2n}$$

sich von dem Methan und seinen Homologen durch ein Minus von zwei Wasserstoffatomen unterscheiden.

Das erste Glied dieser Reihe CH^2 Methylen ist nicht bekannt, es scheint nicht existenzfähig zu sein. Deshalb will ich Ihnen die Eigenschaften dieser Kohlenwasserstoffe an dem zweiten Gliede, dem Aethylen C^2H^4 erläutern.

Man erhält das Aethylen leicht, wenn man Alkohol mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt; letztere wirkt wasserentziehend, so dass sich die Bildung des Aethylens aus Alkohol durch die Gleichung

$$C^2H^6O - H^2O = C^2H^4$$

veranschaulichen lässt.

Das Aethylen ist ein farbloses Gas von eigentümlich süsslichem Geruch, das in Wasser nur wenig, in Alkohol und Aether reichlicher löslich ist. Bei 0^0 wird es durch einen Druck von 42 Atm. verflüssigt und siedet dann unter gewöhnlichem Druck bei -105^0, so dass es zur Erzeugung sehr niedriger Temperaturen vortrefflich geeignet ist. Es brennt mit hellleuchtender Flamme, indem es anfangs in Methan und Kohlenstoff zerfällt.

Auch in Chlorgas brennt es mit stark russender Flamme; in Mischung mit Sauerstoff explodirt es heftig.

Man könnte der Meinung sein, dass Verbindungen, welche doppelt gebundene C-Atome enthalten, in sich gefestigter sind, dass sie der Einwirkung chemischer Agenzien besser widerstehen als solche, in denen nur einfache Bindungen vorhanden sind. Das ist aber durchaus nicht der Fall; im Gegenteil tritt in allen mehrfach gebundenen Kohlenstoffverbindungen das Bestreben zu Tage, in Verbindungen mit nur einfachen Bindungen überzugehen.

So ist auch im Aethylen $H^2C{=}CH^2$ die Sprengung der doppelten Bindung leicht und auf mannigfache Weise auszuführen. Leitet man das Aethylengas z. B. durch Brom, so wird letzteres — das eine schwere, braune, rauchende Flüssigkeit darstellt — entfärbt und aus Aethylen und Brom ist eine neue Verbindung dadurch entstanden, dass die doppelte Bindung im ersteren gesprengt und die beiden dadurch frei werdenden C-Valenzen durch Brom besetzt sind; aus

$$H^2C{=}CH^2 + 2Br \text{ wird } \underset{\text{Aethylenbromid}}{BrH^2C{-}CH^2Br},$$

eine farblose, chloroformähnlich riechende, schwere Flüssigkeit, die bei 131^0 siedet, von Wasser nicht, von Alkohol und fetten Oelen aber klar gelöst wird. Es findet als Antiepilepticum Verwendung.

In genau derselben Weise wie mit Brom reagiert Aethylen mit Chlor unter Bildung von Aethylenchlorid, indem $H^2C = CH^2 + 2Cl$ und $ClH^2C — CH^2Cl$ bilden; diese farblose, ätherisch riechende, bei 85^0 siedende Flüssigkeit findet als örtlich schmerzstillendes Mittel bei rheumatischen Schmerzen und Neuralgieen in Form von Einreibung medizinische Verwendung.

In ähnlicher Weise erhält man aus Aethylen und Jod das Aethylenjodid $JH^2C — CH^2J$.

Auch mit Wasserstoff vereinigt sich das Aethylen direkt bei Gegenwart von Platinschwamm unter Bildung von Aethan:

$$H^2C{=}CH^2 + H^2 \text{ giebt } HH^2C{—}CH^2H \text{ oder } C^2H^6.$$

In derselben Weise addiert es auch Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff:

Aus $H^2C{=}CH^2 + HCl$ entsteht $H^3C{-}CH^2Cl$ oder C^2H^5Cl.
Aethylchlorid

Aus $H^2C{=}CH^2 + HBr$ entsteht $H^3C{-}CH^2Br$ oder C^2H^5Br.
Aethylbromid

Aus $H^2C{=}CH^2 + HJ$ wird $H^3C{-}CH^2J$ oder C^2H^5J.
Aethyljodid

Konzentrierte Schwefelsäure absorbiert das Aethylen unter Bildung von Aethylschwefelsäure, einer Verbindung, welche uns noch weiter interessieren wird, indem dieselbe beim Kochen mit Wasser in Alkohol, beim Kochen mit Alkohol in Aether, den sogen. Schwefeläther, übergeht, z. B.:

$$H^2C{=}CH^2 + SO^2{<}^{OH}_{OH} \text{ giebt } SO^2{<}^{O.C^2H^5}_{OH}.$$
Schwefelsäure — Aethylschwefelsäure

$$SO^2{<}^{O.C^2H^5}_{OH} + H^2O \text{ giebt } C^2H^5OH + SO^2{<}^{OH}_{OH}.$$
Alkohol

Auch bei der Behandlung des Aethylens mit Sauerstoff abgebenden Mitteln, wie Kaliumpermanganat, Chromsäure etc., tritt an der Stelle der doppelten Bindung Sprengung ein.

Alle diese Reaktionen beweisen, dass die doppelte Bindung, wenn ich so sagen darf, ein unnatürliches Zwangsverhältnis darstellt, dessen sich die Verbindungen so bald wie möglich zu entledigen streben; sie stellt keine festere, sondern vielmehr eine lockerere Verkettung der Kohlenstoffatome dar, als die einfache Bindung.

So wie das Aethylen verhalten sich nun alle höheren Homologen; während sie sich in chemischer Beziehung von den indifferenten Gliedern der Methanreihe scharf und charakteristisch unterscheiden, sind sie in ihren physikalischen Eigenschaften den Sumpfgasderivaten sehr ähnlich: die niederen Glieder sind Gase, die mittleren ätherische Flüssigkeiten, die höheren — von $C^{16}H^{32}$ an — feste Körper. Ihre Siedepunkte liegen meist um einige Grade höher als die der entsprechenden Methankohlenwasserstoffe.

Das Aethylen und viele seiner Homologen entstehen bei der trockenen Destillation organischer Substanzen und finden sich daher im Leuchtgase etc.

Die Möglichkeit der Bindung zwischen zwei C-Atomen ist mit der in den besprochenen Kohlenwasserstoffen erläuterten doppelten noch nicht erschöpft; es ist noch sehr wohl denkbar, dass zwei C-Atome sich gegenseitig mit drei und mit vier Valenzen gegenseitig sättigen. Während die letzte Annahme zum Molekül Kohlenstoff $C \equiv C$ führt, gelangt man durch die erstere zu einer neuen Reihe von Kohlenwasserstoffen C^nH^{2n-2}, der Acetylenreihe, so genannt nach ihrem Anfangsgliede Acetylen $HC \equiv CH$.

Auch das Acetylen bildet nach denselben Gesetzen wie die Typen der vorbesprochenen Reihen Homologe, z. B.

$H^3C—C \equiv CH$ Allylen,

$H^3C—C \equiv C—CH^3$ Crotonylen u. s. w.

In diesen Verbindungen tritt das Labile der mehrfachen Bindungen noch stärker hervor als in der Aethylenreihe.

Sie nehmen z. B. leicht Halogenwasserstoff auf, indem zunächst die dreifache Bindung in die doppelte übergeht:

$$HC \equiv CH + HJ \text{ giebt } H^2C = CHJ,$$

worauf durch ein zweites Molekül Jodwasserstoff auch die doppelte Bindung gesprengt wird:

$$H^2C = CHJ + HJ \text{ liefert } H^3C—CH^2J \text{ oder } C^2H^5J.$$

Besonders charakteristisch für die Acetylene ist ihre Fähigkeit, mit ammoniakalischen Lösungen von Silber- und Kupferoxydulsalzen krystallinische Niederschläge zu geben, die beim Erwärmen mit Salzsäure die Acetylene regenerieren. Die Zusammensetzung dieser Metallverbindungen steht nicht ganz fest, da dieselben beim Erhitzen sehr heftig explodieren.

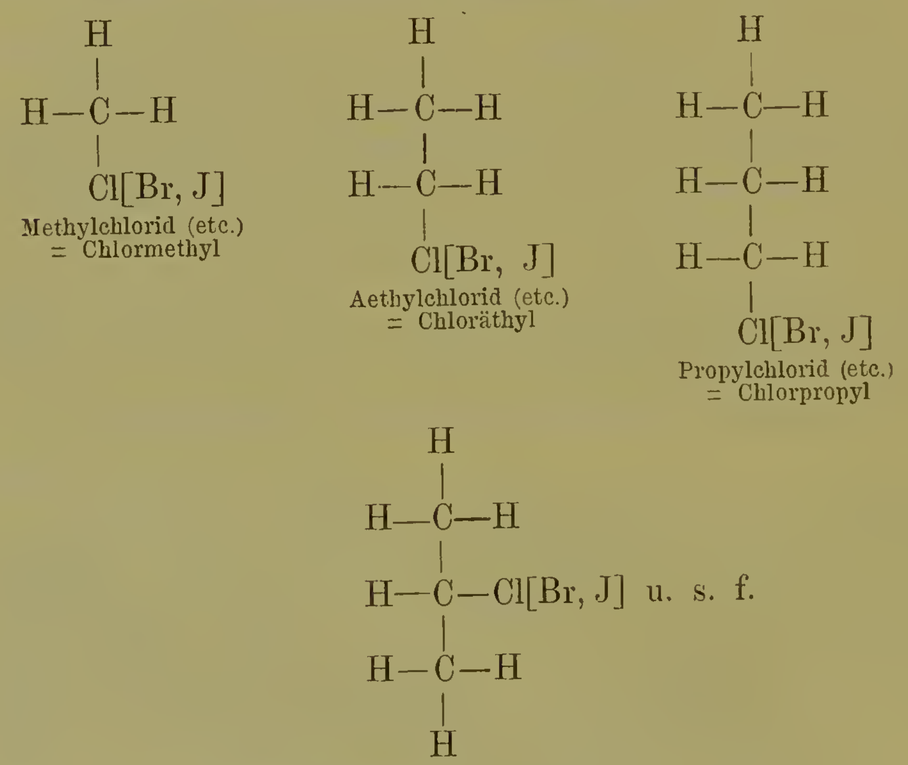
Das Acetylen stellt man sich am einfachsten dar, indem man die Flamme eines Bunsenbrenners „durchschlagen“ lässt, so dass sie innerhalb der Röhre des Brenners sich befindet; oder indem man Kohlenstoffbaryum CBa^2 mit Salzsäure zersetzt.

Am interessantesten aber ist seine Bildung aus den Elementen: es entsteht nämlich, wenn man den elektrischen Flammenbogen zwischen zwei Kohlespitzen in einer Wasserstoffatmosphäre erzeugt.

Da das Acetylen durch nascierenden Wasserstoff in Aethylen, und dieses auf dieselbe Weise in Aethan übergeht, so kann man demnach die sämtlichen Kohlenwasserstoffe dieser Reihen direkt aus ihren Elementen aufbauen.

Das Acetylen ist ein Gas von penetrantem Geruch, das mit stark russender Flamme brennt und bei $+ 1^0$ durch einen Druck von 48 Atm. verflüssigt werden kann. —

Sie wollen sich erinnern, dass wir früher die Möglichkeit festgestellt haben, im Methan — und dasselbe gilt natürlich auch von seinen Homologen — Wasserstoffatome durch Halogene, Chlor, Brom, Jod zu ersetzen. Wir erhalten so durch Ersatz eines Atoms Wasserstoff:



Methylchlorid (etc.) = Chlormethyl

Aethylchlorid (etc.) = Chloräthyl

Propylchlorid (etc.) = Chlorpropyl

Isopropylchlorid (etc.) = Chlorisopropyl

Von diesen Verbindungen ist das Chlormethyl CH^3Cl ein Gas, alle anderen stellen ätherische Flüssigkeiten dar. Man

gewinnt diese Körper durch Einwirkung von Chlor-, Brom-, Jodwasserstoff auf die Alkohole, die wir demnächst kennen lernen werden. Der Prozess verläuft am glattesten, wenn man den Halogenwasserstoff im Augenblicke seines Entstehens, in statu nascendi, zur Reaktion kommen lässt; man erreicht das leicht dadurch, dass man Halogenverbindungen verwendet, welche mit Alkohol unter Bildung von Halogenwasserstoff reagieren; dazu geeignet sind vorzüglich die Halogenphosphorverbindungen. Das sind meist feste Körper, welche mit Wasser unter Entwickelung von Halogenwasserstoff zerfallen, z. B.:

$$\underset{\text{Phosphortrichlorid}}{PCl^3} + \underset{\text{Wasser}}{3(H\,HO)} = \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{3\,HCl} + \underset{\text{Phosphorige Säure}}{P(OH)^3}.$$

In derselben Weise reagieren sie mit Alkohol, z. B.:

$$\underset{\text{Phosphortrijodid}}{PJ^3} + \underset{\text{Methylalkohol}}{3(CH^3\,OH)} = \underset{\text{Methyljodid}}{3\,CH^3J} + \underset{\text{Phosphorige Säure}}{P(OH)^3};$$

$$PJ^3 + \underset{\text{Aethylalkohol}}{3(C^2H^5\,OH)} = \underset{\text{Aethyljodid}}{3\,C^2H^5J} + P(OH)^3.$$

u. s. w. Mit diesen Halogenphosphorverbindungen arbeitet es sich aber unangenehm, weil man durch die unter dem Einfluss der feuchten Luft auftretenden Dämpfe von Halogenwasserstoff sehr belästigt wird. Diese Unannehmlichkeit lässt sich dadurch umgehen, dass man auch den Halogenphosphor in dem Reaktionsgefäss bildet. Als Beispiel gelte das Jodmethyl oder Methyljodid. Man bringt zu seiner Darstellung in einen Kolben roten Phosphor und Methylalkohol, setzt darauf einen eigenartig konstruierten Aufsatz, welcher das Jod enthält, darauf einen Kühler und erwärmt den Kolben. Der Methylalkohol kommt ins Kochen, seine Dämpfe gelangen in den Aufsatz, kondensieren sich, lösen das Jod allmählich auf, und diese Lösung fliesst darauf in den Kolben zurück. In diesem gehen jetzt folgende Reaktionen vor sich:

$$\text{I.}\quad P + 3\,J = \underset{\text{Jodphosphor}}{PJ^3},$$

II. $PJ^3 + 3(CH^3OH) = 3CH^3J + P(OH)^3$ (s. oben).

Ist alles Jod verbraucht, so ist das Methyljodid fertig und wird abdestilliert.

Therapeutische Verwendung finden von dieser Gruppe das Aethylchlorid (Chloräthyl, Aether chloratus) C^2H^5Cl, und das Aethylbromid (Bromäthyl, Aether bromatus) C^2H^5Br als lokale Anästhetica; das Aethyljodid (Jodäthyl, Aether jodatus) C^2H^5J als Antisyphiliticum, zu Inhalationen bei Bronchitis, Dyspnoë etc.

Behandelt man das Methyl-Chlorid, -Bromid, -Jodid weiter mit Chlor bezw. Brom bezw. Jod, so erhält man die Dihalogensubstitutionsprodukte des Methans: das als Chloroformersatz empfohlene Methylenchlorid CH^2Cl^2; das Methylenbromid CH^2Br^2 und Methylenjodid CH^2J^2. Die entsprechenden Homologen $C^2H^4Cl^2$ etc. werden leichter erhalten durch Einwirkung von Chlor, Brom, Jod auf die Kohlenwasserstoffe C^nH^{2n} (s. o.).

Die Dihalogensubstitute sind meist schwere, angenehm riechende Flüssigkeiten.

Medizinische Verwendung haben von diesen Verbindungen das Aethylenchlorid $C^2H^4Cl^2$ als örtlich schmerzstillendes Mittel bei rheumatischen Schmerzen und Neuralgieen und das Aethylenbromid $C^2H^4Br^2$ als Antiepilepticum gefunden.

Die Konstitution dieser Disubstitutionsprodukte ergiebt sich aus ihrer Bildung (cf. o.):

$$\underset{\text{Aethylen}}{H^2C{=}CH^2} + \underset{\text{Brom}}{Br^2} \text{ liefern } \underset{\text{Aethylenbromid}}{BrH^2C{-}CH^2Br}.$$

Offenbar führt aber auch eine andere Gruppierung der Elemente zu derselben empirischen Zusammensetzung, nämlich $H^3C - CHR^2$, wobei R sowohl Cl wie Br wie Jod bedeuten kann. Solche Verbindungen sind ebenfalls bekannt und heissen Aethylidenverbindungen.

Das Aethylidenchlorid $H^3C - CHCl^2$, welches im grossen als Nebenprodukt bei der Chloraldarstellung gewonnen wird, erhält man auch, wenn man ein Gemenge von Chlor

und Aethylchlorid über auf ca. 300° erhitzte Thierkohle leitet oder durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Paraldehyd. Es ist eine chloroformähnlich riechende Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist und bei 57,7° siedet. Man wendet es bei kleineren Operationen als Anästheticum an, da es rasche und ruhige Narkose von kurzer Dauer hervorruft.

Aethylidenbromid $H^3C—CHBr^2$ und Aethylidenjodid $H^3C—CHJ^2$ sind dem Chlorid analog.

IV. Vorlesung.

Die Halogenverbindungen des Methans und Aethans haben ausnahmslos eine anästhesierende Wirkung, und viele von ihnen, wie das Chloräthyl, Bromäthyl, Jodäthyl, Methylenchlorid, Aethylidenchlorid etc., haben medizinische Anwendung gefunden. Zu einer solchen Verwendung ist chemische Reinheit der Präparate erforderlich. Es liegt nun eine gewisse Schwierigkeit darin, dass dieselben unter gewissen Umständen leicht zu Zersetzungen neigen, die bei den Brom- und Jodverbindungen sich in einer durch Abscheidung von Brom bezw. Jod hervorgerufenen Gelb- oder Rot- oder Braunfärbung bemerkbar machen.

Eine derartige Zersetzung erfahren die betreffenden Substanzen z. B., wenn man sie entzündet; sie verbrennen mit grüner Flamme unter Ausstossung von Brom- bezw. Joddämpfen.

Nicht ganz so energisch, aber in derselben Weise tritt der Zerfall unter dem Einfluss des Lichtes, besonders rasch in direktem Sonnenlichte ein. Die Reaktion verlangsamt sich in dem Masse, als die Menge des freien Halogens sich vermehrt, geht aber rasch vorwärts, wenn man z. B. Quecksilber zusetzt, welches das ausgeschiedene Halogen sofort bindet.

Diese Zersetzungserscheinungen gehen natürlich Hand in Hand mit einer chemischen Veränderung der Flüssigkeit; das freie Halogen wird zum Theil mit unzersetzter Substanz reagieren; es treten bei der Zersetzung neue Kohlenwasserstoffe auf, die ihrerseits wieder mit Halogen sich vereinigen. Es ist z. B. nachgewiesen, dass bei der Einwirkung von Licht auf Jodäthyl C^2H^5J Butan C^4H^{10} entsteht, was man durch die Gleichung:

$$2\,C^2H^5J = J^2 + C^4H^{10}$$

veranschaulichen kann. Dieses Butan zerfällt aber wieder in Aethan und Aethylen:

$$C^4H^{10} = C^2H^6 + C^2H^4$$

und das letztere verbindet sich wieder mit Halogen — in dem angezogenen Beispiele mit Jod — zu $C^2H^4J^2$.

Aehnliche Zersetzungen werden auch bei dem Aethylbromid statthaben.

Diese unerwünschten chemischen Reaktionen haben naturgemäss grosse praktische Bedeutung; denn abgesehen davon, dass durch dieselben eine sichere Dosierung unmöglich wird, hat man damit zu rechnen, dass manche der dabei entstehenden Körper direkt giftig sind.

Von besonders hervorragender Bedeutung für die praktische Medizin sind die Halogensubstitutionsprodukte, in welchen drei Methanwasserstoffatome durch Halogen ersetzt sind, nämlich:

$CHCl^3$	$CHBr^3$	CHJ^3.
Chloroform	Bromoform	Jodoform

Das Chloroform, Trichlormethan $CHCl^3$ wurde 1831 von Liebig entdeckt; derselbe gewann es durch Einwirkung von Alkalien auf Chloral, sowie durch Behandeln von Aceton oder von Weingeist mit Chlorkalk. Die anästhesierende Wirkung des Chloroforms wurde 1848 durch Simpson in Edinburg entdeckt.

Man kann das Trichlormethan aus sehr vielen organischen Verbindungen mittelst Chlorkalk erhalten, aber auffälliger Weise nicht aus reinem Methylalkohol.

Im grossen wird das Chloroform durch Erwärmen eines wässerigen Chlorkalkbreies mit Weingeist gewonnen. Das rohe Produkt wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und rektifiziert.

Eine besonders reine Handelsmarke, das Chloralchloroform, wird durch Einwirkung von Natronlauge auf Chloral dargestellt:

CCl^3CHO +	$NaOH$ =	$CHCl^3$ +	$HCOONa$.
Chloral	Natronhydrat	Chloroform	Ameisens. Natrium

Indessen genügt auch dieses Chloralchloroform den Ansprüchen nicht; die Vergiftungen bei Chloroformnarkosen, sowie die unangenehmen Nebenwirkungen wurden nicht fortzuschaffenden Verunreinigungen zugeschrieben, welche eine schnelle Zersetzung des Chloroforms im Lichte herbeiführen sollten.

Pictet hat deshalb noch eine weitere Reinigungsmethode ersonnen: Das Chloroform ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, welche eigenthümlich ätherisch riecht und brennend süss schmeckt. Es siedet bei 61°. Bei —70° erstarrt es zu einer Krystallmasse. Auf diese letzte Eigenschaft gründet sich Pictets Verfahren: Er friert das Chloroform aus und schleudert nicht Erstarrendes — Verunreinigungen — in Centrifugen ab.

Seit kurzem hat man eine Reindarstellung dadurch herbeigeführt, dass man das Chloroform mit Salicylid und Homosalicylid in krystallisierende Verbindungen gebracht, die sich damit nicht vereinigenden Verunreinigungen entfernt und alsdann das Chloroform wieder abgeschieden hat; man gewinnt so das Salicylid- bezw. Homosalicylidchloroform.

Endlich hat man auch auf elektrolytischem Wege Chloroform dargestellt.

Aber durch keine Methode hat man die Zersetzlichkeit des Chloroforms im Lichte aufzuheben vermocht; unangenehme Nebenwirkungen und Todesfälle bei Narkosen sind nicht ausgeblieben, und nach wie vor setzt man zur Haltbarmachung dem Chloroform etwas Alkohol zu.

Vielfach wird Chloroform im Laboratorium als Auflösungsmittel für Phosphor, Brom, Jod, Alkaloide etc. verwendet. Obwohl es nicht brennt, färbt es die nicht leuchtende Gasflamme grün und erzeugt, mit Weingeist gemischt, eine russende Flamme, welche Salzsäuredämpfe ausstösst.

Das Handelsprodukt ist durchaus nicht immer chemisch rein, und man sollte deshalb das zu medizinischen Zwecken zur Verwendung kommende Chloroform stets einer Prüfung unterziehen. Man findet darin mitunter Salzsäure und selbst freies Chlor, welche man durch ihre Wirkung auf Lackmus,

sowie durch Schütteln mit salpetersaurem Silber (weisser Niederschlag!) erkennen kann.

Färbt es eine kalte Lösung von saurem chromsaurem Kalium in verdünnter Schwefelsäure grün (Bildung von Chromoxydsalz), so wird dadurch eine Verunreinigung durch Alkohol oder andere, leicht oxydierbare Körper angezeigt.

Alkohol — bis 0,5 % — lässt sich leicht auch auf folgende Weise ermitteln: Man behandelt in einem Reagenzglase Chloroform mit so viel Jod, dass dasselbe durchsichtig hellviolett erscheint. Dann giesst man die Hälfte desselben in ein Reagenzglas von demselben Durchmesser, giesst dazu etwas Wasser und schüttelt kräftig durch, worauf man die Flüssigkeit sich klären lässt. War das Chloroform rein, so behält die mit Wasser behandelte Probe dieselbe Farbe wie die nicht mit Wasser geschüttelte, während sie bei Anwesenheit von Alkohol eine viel reinere violette Färbung zeigt.

Reines Chloroform darf weder von Kalilauge noch Schwefelsäure gebräunt, noch darf Natrium selbst bei 61^0 (dem Siedepunkte des Chloroforms) angegriffen werden. Andernfalls sind fremde Chlorverbindungen, Dichloräthan $C^2H^4Cl^2$ u. a. zugegen.

Verdampft man Chloroform auf einem Uhrglase, ohne zu erwärmen oder darauf zu blasen, so darf es weder Wasser noch einen übelriechenden Rückstand hinterlassen; letzterer würde die Gewinnung aus Fuselöl haltigem Spiritus anzeigen.

Erhitzt man Chloroform mit Brom, so entsteht Bromchloroform $CBrCl^3$, eine farblose, bei 104^0 siedende Flüssigkeit.

Dem Chloroform in jeder Beziehung sehr ähnlich ist das Bromoform $CHBr^3$, das sich auch in ähnlicher Weise darstellen lässt. Es ist eine Flüssigkeit, welche bei 151^0 siedet und schon bei $+ 2,5^0$ zu glänzenden Blättern erstarrt. Therapeutische Verwendung findet es bei Keuchhusten, als Beruhigungsmittel bei Irren, bei Ozaena.

Von hervorragender Wichtigkeit ist das Jodoform CHJ^3, das 1822 von Serullas entdeckt wurde. Es entsteht leicht, wenn Jod bei Gegenwart von kaustischem oder kohlensaurem Alkali auf Weingeist (nicht auch auf Holzgeist), Aceton

oder Aldehyd einwirkt. Es krystallisiert in gelben, glänzenden Blättchen, die in Alkohol und Aether löslich sind und den bekannten safranähnlichen Geruch besitzen. Es verdampft schon bei mittlerer Temperatur, ist flüchtig mit Wasserdämpfen und schmilzt bei 119°. In reinem Zustande ist es am Lichte unveränderlich, während seine Lösung in Schwefelkohlenstoff sich am Lichte bald durch ausgeschiedenes Jod färbt.

Mit alkoholischem Kali oder mit Jodwasserstoffsäure entsteht Methylenjodid (s. o.):

$$CHJ^3 + HJ = CH^2J^2 + J^2.$$

Das Jodoform wird zum antiseptischen Wundverband in grossen Mengen gebraucht.

Der starke, durchdringende, auffallende Geruch, der auch durch Cumarin, Menthol, Bittermandelöl etc. nur schlecht verdeckt wird, hat zur Darstellung einer ganzen Reihe von „Ersatzmitteln" geführt, von denen bisher indessen keins das Jodoform zu ersetzen im stande gewesen ist.

Den Trihalogensubstitutionsprodukten des Methans schliessen sich die Homologen mit ihren in gewöhnlicher Weise abzuleitenden Isomeren in allen Haupteigenschaften an.

Durch weiteres Einführen von Halogen gelangt man schliesslich vom Methan CH^4 zu Derivaten, in denen alle Wasserstoffatome durch Halogen ersetzt sind. So giebt es:

Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachlormethan CCl^4, das man z. B. erhält, wenn man Chlor im Sonnenlichte durch siedendes Chloroform leitet. Es ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 76—77° siedet und bei — 30° krystallinisch erstarrt. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali zerfällt es:

$$CCl^4 + 4\,KOH = CO^2 + 2\,H^2O + 4\,KCl.$$

Ebenso existiert Tetrabrommethan CBr^4 und Tetrajodmethan CJ^4.

Endlich können noch verschiedene Kombinationen statthaben, wie Chlorjodoform $CHJCl^2$ u. a.

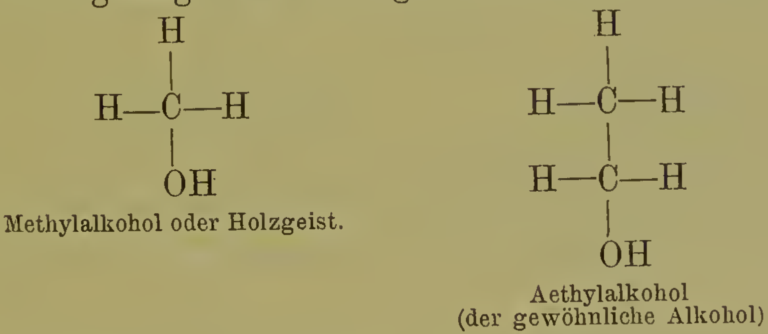
Ganz ähnliche Verbindungen lassen sich in derselben Weise von den Homologen des Methans ableiten.

V. Vorlesung.

Wieder greifen wir auf unsere bekannten Kohlenwasserstoffreihen zurück, um uns eine Gruppe von neuen Körpern zu konstruieren, welche zu den wichtigsten Körpern der organischen Chemie gehören, weil sie sowohl im Lebensprozess, als auch in den Geweben eine grosse Rolle spielen und zudem das Material abgeben, aus dem wir die meisten Derivate direkt oder indirekt herstellen: das sind die Alkohole.

Die Alkohole enthalten alle den Wasserrest OH, den man „Hydroxyl“ nennt, und der eine einwertige Gruppe repräsentiert. Wir können alle Alkohole auffassen als Wasser HOH, in welchem Wasserstoff durch Kohlenwasserstoffreste vertreten ist; natürlich können wir auch umgekehrt die Alkohole aus Kohlenwasserstoffen so ableiten, dass in ihnen ein oder mehrere Wasserstoffatome durch den Wasserrest OH ersetzt sind.

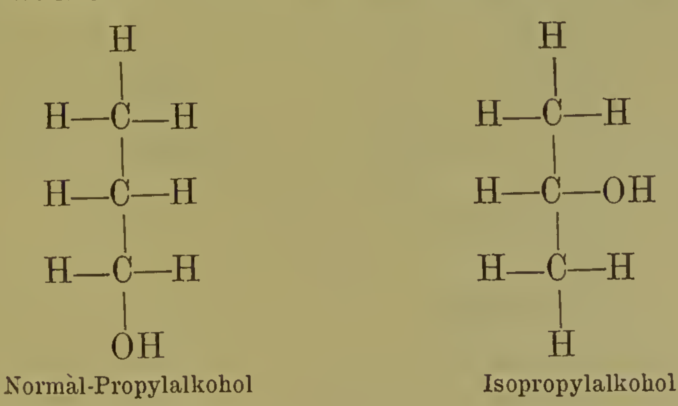
Wir gelangen so zu folgenden Verbindungen:



Methylalkohol oder Holzgeist.

Aethylalkohol (der gewöhnliche Alkohol)

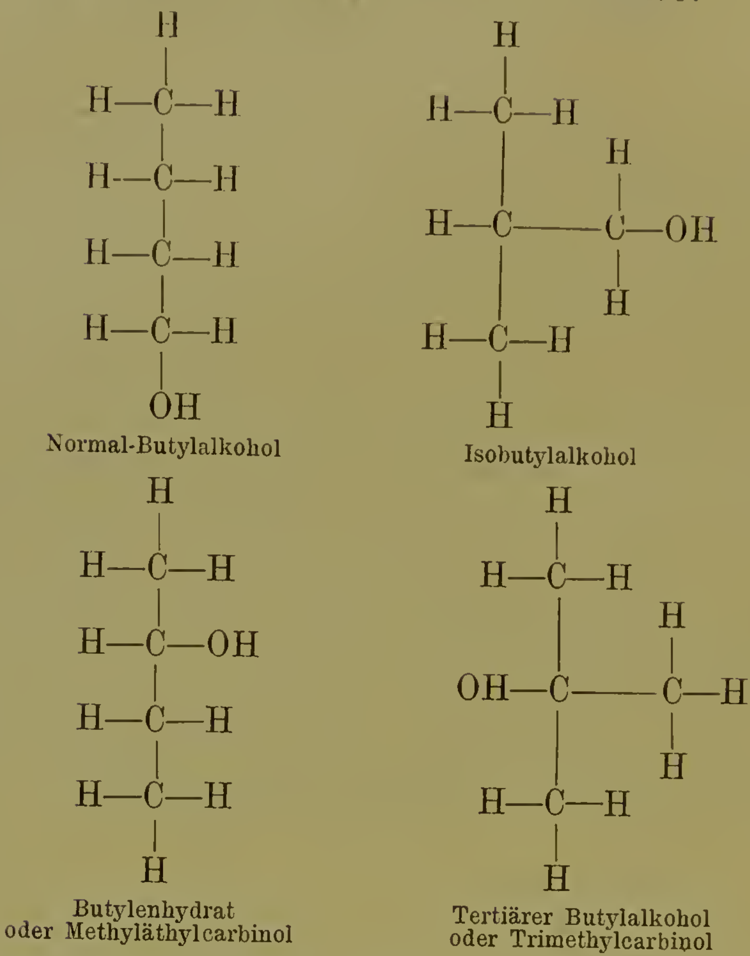
Beim nächsten Gliede tritt wieder Isomerie auf:



Normal-Propylalkohol

Isopropylalkohol

Das nächste homologe Glied hat 4 Isomere:



Normal-Butylalkohol

Isobutylalkohol

Butylenhydrat oder Methyläthylcarbinol

Tertiärer Butylalkohol oder Trimethylcarbinol

Das nächste Glied der Reihe lässt in derselben Weise 8 Isomere ableiten, von denen ich nur eines erwähnen will, das Amylenhydrat oder den tertiären Amylalkohol oder Dimethyläthylcarbinol

```
          H
          |
       H—C—H
          |       H
          |       |
    OH—C———C—H    =    H³C\
          |       |        H³C—>C(OH)
          |       H      H⁵C²/
       H—C—H
          |
       H—C—H
          |
          H
```

Wie stets bei isomeren Verbindungen, so werden auch bei den Alkoholen die Eigenschaften verändert, je nach dem C-Atom, an welches das Hydroxyl OH gehängt ist. In den normalen langen Ketten finden Sie an dem C-Atome, welches mit OH belastet ist, noch zwei Wasserstoffatome, so dass Sie eine zusammenhängende Gruppe CH^2OH erhalten. Diese bezeichnen wir als primäre Alkoholgruppe und sämtliche Alkohole, welche diese Gruppe enthalten, nennen wir primär.

So sind

HCH^2OH;	CH^3CH^2OH;	$C^2H^5.CH^2OH$	u. s. w.
Methylalkohol	Aethylalkohol	Normal-Propylalkohol	

primäre Alkohole.

Von dem Homolog C^3 . . . finden Sie stets ein oder mehrere Isomere, bei denen zwei Valenzen eines C-Atomes durch C-Valenzen, eine durch Wasserstoff und eine durch das Hydroxyl OH in Anspruch genommen ist, so dass Sie eine zusammenhängende Gruppe $= CH(OH)$ erhalten, welche wir als sekundäre Alkoholgruppe bezeichnen, und die das Charakteristikum der sekundären Alkohole ist. Es sind z. B.

$$\begin{matrix} H^3C \\ H^3C \end{matrix}\!\!>CH(OH); \qquad \begin{matrix} H^3C \\ H^5C^2 \end{matrix}\!\!>CH(OH) \quad \text{etc.}$$

Isopropylalkohol — Butylenhydrat

sekundäre Alkohole.

Von dem Homolog C^4 ... ab endlich finden Sie Isomere, bei welchen das mit (OH) belastete C-Atom sämtliche andern drei Valenzen gegen andre C-Atome austauscht; das führt zu der Gruppe $\geqslant C(OH)$, der tertiären Alkoholgruppe, welche die tertiären Alkohole charakterisiert, z. B.

$$\begin{matrix} H^3C \\ H^3C \\ H^3C \end{matrix}\!\!\geqslant C(OH); \qquad \begin{matrix} H^3C \\ H^3C \\ H^5C^2 \end{matrix}\!\!\geqslant C(OH).$$

Tertiärer Butylalkohol — Tertiärer Amylalkohol oder Amylenhydrat

Diese Verschiedenheit in der Struktur spiegelt sich in dem physiologischen, physikalischen und chemischen Verhalten der Alkohole wieder, so dass man, besonders durch das letztgenannte, die Natur eines Alkohols leicht und mit Sicherheit feststellen kann. Die Methode besteht in der Oxydation des in Frage kommenden Alkohols, der Mechanismus der Reaktion darin, dass ein Sauerstoffatom, das durch ein oxydierendes Mittel, wie Kaliumpermanganat, Chromsäure etc., zugeführt wird, mit zwei Wasserstoffatomen austritt, welche an demselben C-Atome haften, mit welchem das Hydroxyl verbunden ist. Die primären Alkohole liefern dabei Aldehyde, z. B.:

$$HCH^2OH + O = \underset{\text{Formaldehyd}}{HCHO} + H^2O.$$

$$CH^3CH^2OH + O = \underset{\text{Acetaldehyd}}{CH^3CHO} + H^2O.$$

$$C^2H^5CH^2OH + O = \underset{\text{Propionaldehyd}}{C^2H^5CHO} + H^2O.$$

Führt man mehr Sauerstoff hinzu, so tritt in die die Aldehydnatur charakterisierende Gruppe —CHO noch ein Sauerstoff, und man erhält einbasische Säuren, welche durch die Anwesenheit einer Carboxylgruppe COOH charakterisiert sind, z. B.:

$$\underset{\text{Formaldehyd}}{HCHO + O} = \underset{\text{Ameisensäure}}{HCOOH,}$$

$$CH^3CHO + O = \underset{\text{Essigsäure}}{CH^3COOH,}$$

$$C^2H^5CHO + O = \underset{\text{Propionsäure}}{C^2H^5COOH} \quad \text{u. s. f.}$$

Die sekundären Alkohole enthalten sämtlich die Gruppe =CHOH; unterwerfen Sie diese der Oxydation und betrachten Sie den Reaktionsverlauf unter denselben Gesichtspunkten wie bei den primären Alkoholen, so erhalten Sie in erster Phase Körper, welche die Gruppe CO, die „Ketongruppe“, enthalten; Sie gewinnen „Ketone“ z. B.:

$$\underset{\text{Isopropylalkohol}}{\begin{matrix} H^3C \\ H^3C \end{matrix}\!\!>\!CHOH} + O = \underset{\text{Aceton oder Dimethylketon}}{\begin{matrix} H^3C \\ H^3C \end{matrix}\!\!>\!CO} + H^2O.$$

$$\begin{matrix} H^3C \\ H^5C^2 \end{matrix}\!\!>\!CHOH + O = \begin{matrix} H^3C \\ H^5C^2 \end{matrix}\!\!>\!CO + H^2O \quad \text{etc.}$$

Butylenhydrat — Methyläthylketon

Oxydiert man diese Ketone weiter, so können sie naturgemäss keine der vorgehenden entsprechende Reaktion eingehen, denn die Gruppe CO kann durch blosse Sauerstoffaufnahme nicht in die charakteristische COOH-Gruppe übergehen; so tritt denn bei der Oxydation der Ketone Spaltung des Moleküls und Oxydation der Spaltungsprodukte ein, z. B.:

$$H^3C{-}CO{-}CH^3 + O^3 = H^3CCOOH + HCOOH.$$

Dimethylketon oder Aceton — Essigsäure — Ameisensäure

Aldehyde und Ketone, welche dadurch entstanden, dass man primären und sekundären Alkoholen zwei H-Atome entzog, nehmen diesen Wasserstoff, wenn er ihnen in statu nascendi geboten wird, ebenso leicht wieder auf und gehen wieder in die primären, resp. sekundären Alkohole, aus denen sie entstanden, über, z. B.:

$$H^3CCHO + H^2 = H^3C\,.\,CH^2OH,$$

Acetaldehyd — Aethylalkohol

$$H^3CCOCH^3 + H^2 = H^3C\,.\,CHOH\,.\,CH^3.$$

Aceton — Isopropylalkohol

Die tertiären Alkohole endlich enthalten in der sie charakterisierenden Gruppe COH nicht mehr zwei Wasserstoffatome, die man derselben entziehen könnte; demgemäss können sie weder Aldehyde noch Ketone bilden, sie spalten sich deshalb bei der Oxydation schon in erster Phase der Reaktion und bilden aus den Spaltungsprodukten Säuren, welche weniger Kohlenstoff enthalten als sie selbst.

Diese Verschiedenheit der chemischen Konstitution bewirkt auch ein verschiedenes physiologisches Verhalten der Alkohole: die primären Alkohole zeigen eine relativ geringe narkotische Wirkung; dieselbe wächst bei den sekundären und erreicht den Höhepunkt bei den tertiären Alkoholen.

Indessen ist nicht nur die Alkoholgruppe für die physiologische Wirkung von Bedeutung, dieselbe ist ebenso von der Natur der mit jener verbundenen Gruppen abhängig.

Durchmustern wir die Reihe der primären Alkohole, so zeigt sich beim ersten Gliede HCH^2OH, dem Methylalkohol, gar keine hypnotische Wirkung; das zweite Glied H^3CCH^2OH, der Aethylalkohol, wirkt bereits sehr energisch; bei dem dritten Gliede $H^5C^2.CH^2OH$, dem Propylalkohol, finden wir eine weitere Verstärkung — kurz, es wächst die Wirkung mit der Länge der unverzweigten Kette von C-Atomen, welche die Alkohole enthalten.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei den sekundären und tertiären Alkoholen.

Betrachten wir als Beispiel die letzteren, so zeigt sich die Wirkung abhängig von der Art der Gruppen, welche mit dem tertiären C-Atom verbunden sind.

Der tertiäre Butylalkohol oder Trimethylcarbinol $\left.\begin{array}{l}H^3C\\H^3C\\H^3C\end{array}\right\rangle COH$ wirkt trotz der $\equiv$COH-Gruppe relativ schwach, weil dieselbe nur mit CH^3-Gruppen verbunden ist; die Wirkung wird durch Eintritt eines Aethyls C^2H^5 verstärkt, wie das *Amylenhydrat* $\left.\begin{array}{l}H^3C\\H^3C\\H^5C^2\end{array}\right\rangle COH$ zeigt; und sie wächst mit der Anzahl der mit dem tertiären C-Atom verbundenen C^2H^5-Gruppen.

Diese grundlegenden Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution der Fettkörper und ihrer physiologischen Wirkung werden wir in den verschiedensten Reihen wieder antreffen. —

Das erste Glied der Alkoholreihe ist der *Methylalkohol*, *Holzgeist* HCH^2OH, so genannt, weil er durch trockene Destillation des Holzes gewonnen wird. Er entsteht dabei nicht als einziges Produkt, sondern gleichzeitig mit Aceton, Essigsäure (Holzessig) und andern Körpern, von denen er getrennt werden muss. Das geschieht zunächst dadurch, dass das Rohdestillat über gebrannten Kalk destilliert wird; dabei werden alle sauren Körper an Kalk gebunden, und man erhält

ein Destillat, welches wesentlich aus Holzgeist und Aceton besteht. Dieses mischt man mit wasserfreiem Chlorcalcium, welches sich mit Methylalkohol zu einer krystallinischen Verbindung vereinigt, die man abscheidet, durch Trocknen von Aceton befreit und durch Destillation mit Wasser zersetzt. Der nun gewonnene wässerige Holzgeist wird über gebranntem Kalk entwässert. Der Methylalkohol ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 66°.

Der Aethylalkohol, Spiritus, Weingeist $H^3C.CH^2OH$, kann aus den Elementen aufgebaut werden: Kohlenstoff und Wasserstoff werden zu Acetylen vereinigt (s. o.), dieses durch nascierenden Wasserstoff in Aethylen C^2H^4 übergeführt, welches sich mit Schwefelsäure zu Aethylschwefelsäure verbindet, die mit Wasser in Schwefelsäure und Alkohol zerfällt (s. o.).

$$\underset{\text{Aethylschwefelsäure}}{SO^2<^{OC^2H^5}_{OH}} + H^2O = SO^2<^{OH}_{OH} + \underset{\text{Alkohol}}{H^3C.CH^2OH}.$$

Im grossen gewinnt man den Alkohol durch Gärung, indem durch die Lebensthätigkeit der Hefe verschiedene Zuckerarten, wie Traubenzucker, Invertzucker, Maltose in Kohlendioxyd und Alkohol gespalten werden, was durch folgende Gleichung zum Ausdruck kommt:

$$C^6H^{12}O^6 = 2CO^2 + 2H^3C.CH^2OH.$$

Der technische Prozess dieser Darstellung spielt sich so ab, dass man zunächst Stärke durch Diastase, welche in Form von Malzmilch, d. i. eine Aufschwemmung von gekeimter, zermahlener Gerste in Wasser, in Maltose und Dextrine spaltet; dieses Gemenge wird dann mit Hefe vergoren, dabei wird zunächst in der „Hauptgärung“ die Maltose in Kohlendioxyd und Alkohol zerlegt. In der „Nachgärung“ werden durch die „nachwirkende Kraft“ der Diastase die Dextrine in Maltose, und diese dann durch die Hefe in Kohlendioxyd und Alkohol übergeführt.

Ganz so glatt, wie ihn die obige Gleichung veranschau-

licht, verläuft der Gärungsprozess freilich nicht, stets entstehen neben Alkohol und Kohlendioxyd noch eine Menge anderer Körper, namentlich Glycerin, Bernsteinsäure und die als „Fuselöle“ bezeichneten Homologen des Aethylalkohols, unter denen wir Propylalkohol, Butyl- und Isobutylalkohol, verschiedene Amylalkohole, Hexyl-, Heptylalkohol u. a. m., die sich alle aus den Fuselölen gewinnen lassen, antreffen.

Die Reindarstellung des Alkohols aus diesem Gemisch geschieht durch Rektifikation in besonders konstruierten „Kolonnenapparaten“, mit denen man einen Sprit von 98% Alkoholgehalt erzeugen kann. Die letzten 2% Wasser lassen sich durch Destillation nicht entfernen; das gelingt nur durch Einwirkung von Substanzen, welche, wie gebrannter Kalk, geglühte Pottasche oder geglühter Kupfervitriol, Wasser begierig aufnehmen. Man destilliert über gebrannten Kalk, um „absoluten“ Alkohol herzustellen.

Aus den Fuselölen, die in den Kolonnen ihrer höheren Siedepunkte wegen zuletzt übergehen, gewinnt man durch fraktionierte Destillation die homologen Alkohole.

Der Aethylalkohol und seine Eigenschaften sind Ihnen bekannt; auch seine Fähigkeit, mit Jod und Alkali Jodoform zu bilden; es erübrigt nur noch, hinzuzufügen, dass man vermittelst dieser Jodoformreaktion die geringsten Mengen Alkohol zu entdecken im stande ist.

Einige allen Alkoholen gemeinsame Eigentümlichkeiten wollen wir aber noch feststellen.

Wir haben die Alkohole als substituiertes Wasser angesprochen und finden diese Auffassung in den Reaktionen derselben wohl begründet. Wasser wird bekanntlich durch Kalium, Natrium etc. unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung von Aetzalkali zerlegt:

$$\underset{\text{Wasser}}{H\boxed{OH} + \underset{\text{Natrium}}{Na}} = H + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{NaOH}.$$

Dieselbe Reaktion zeigen die Alkohole, nur bekommt man natürlich substituierte Aetzalkalien: Alkoholate.

Dieselben sind feste Körper von grosser Reaktionsfähigkeit.

$$\text{H}\,|\text{OCH}^3 + \text{Na}| = \text{H} + \text{NaOCH}^3.$$

Methylalkohol — Natriummethylat

$$\text{H}\,|\text{OC}^2\text{H}^5 + \text{Na}| = \text{H} + \text{NaOC}^2\text{H}^5.$$

Aethylalkohol — Natriumäthylat

Eine weitere Analogie zwischen Wasser und Alkoholen besteht in der schon eingehend erörterten Einwirkung von Chlor-, Brom-, Jodphosphor auf dieselben (s. o.).

Mit Säuren vereinigen sich die Alkohole unter Austritt von Wasser zu Verbindungen, welche zusammengesetzte Aether oder Ester genannt werden, z. B.:

$$\text{CH}^3\text{O}\,|\text{H} + \text{HO}|\,\text{NO}^2 = \text{H}^2\text{O} + \text{CH}^3\text{ONO}^2.$$

Salpetersäure — Wasser — Salpetersäuremethylester

Bei Säuren, welche mehrere durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome besitzen, also mehrbasisch sind, kann diese Reaktion successive mehrmals vor sich gehen, z. B.:

$$\text{C}^2\text{H}^5\text{O}\,|\text{H} + \begin{matrix}\text{OH}|\\ \text{OH}\end{matrix}\!>\text{SO}^2 = \text{SO}^2\!<\!\begin{matrix}\text{OC}^2\text{H}^5\\ \text{OH}\end{matrix} + \text{H}^2\text{O}.$$

Aethylalkohol — Schwefelsäure — Aethylschwefelsäure oder Schwefelsäuremonoäthylester

$$\begin{matrix}\text{C}^2\text{H}^5\text{O}\,|\text{H}\\ \text{C}^2\text{H}^5\text{O}\,|\text{H}\end{matrix} + \begin{matrix}\text{OH}|\\ \text{OH}|\end{matrix}\!>\text{SO}^2 = \text{SO}^2\!<\!\begin{matrix}\text{OC}^2\text{H}^5\\ \text{OC}^2\text{H}^5\end{matrix} + 2\,\text{H}^2\text{O}.$$

Schwefelsäurediäthylester

Bei Einwirkung verschiedener Alkohole kann man „gemischte“ Ester erzeugen, z. B.:

$$\text{CH}^3\text{O}\,|\text{H} + \begin{matrix}\text{OH}|\\ \text{OH}\\ \text{OH}\end{matrix}\!>\text{PO} = \text{PO}\!<\!\begin{matrix}\text{OCH}^3\\ \text{OH}\\ \text{OH}\end{matrix} + \text{H}^2\text{O}.$$

Phosphorsäure — Phosphorsäuremonomethylester

$$\text{C}^2\text{H}^5\text{O}\,|\text{H} + \begin{matrix}\text{CH}^3\text{O}\\ \text{OH}|\\ \text{OH}\end{matrix}\!>\text{PO} = \text{PO}\!<\!\begin{matrix}\text{OCH}^3\\ \text{OC}^2\text{H}^5\\ \text{OH}\end{matrix} + \text{H}^2\text{O}.$$

Phosphorsäuremethyläthylester

$$\begin{matrix} & CH^3O\diagdown & & \\ & C^2H^5O\text{—} & PO & = PO\begin{matrix}\diagup OCH^3 \\ \text{—}OC^2H^5 + H^2O. \\ \diagdown OC^3H^7\end{matrix} \\ C^3H^7O|\overline{H + OH}| \diagup & & & \end{matrix}$$

Phosphorsäuremethyl-äthylpropylester

Erwärmt man die Alkohole mit Schwefelsäure, so gehen sie in ihre Oxyde, die Aether, über, welche dadurch charakterisiert sind, dass zwei Kohlenwasserstoffreste durch ein Sauerstoffatom verbunden sind. Die Schwefelsäure wirkt wasserentziehend, z. B.:

$$2CH^3OH - H^2O = CH^3OCH^3.$$

Methylalkohol — Methyloxyd oder Methyläther

Die wichtigste dieser Verbindungen ist der Aethyläther, sog. Schwefeläther $C^2H^5OC^2H^5$. Derselbe entsteht, wie früher gezeigt, durch Zersetzung von Aethylschwefelsäure (s. o.) mit Alkohol:

$$SO^2<\begin{matrix}OC^2H^5\\OH\end{matrix} + C^2H^5OH = SO^2<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + C^2H^5.O.C^2H^5;$$

aber auch noch auf mannigfache andere Weise, z. B. durch Einwirkung von Silberoxyd oder Natriumoxyd auf Aethyljodid nach den Gleichungen:

$$2C^2H^5J + Ag^2O = C^2H^5.O.C^2H^5 + 2AgJ.$$
$$2C^2H^5J + Na^2O = C^2H^5OC^2H^5 + 2NaJ.$$

Technisch wird er nach dem ersten Verfahren dargestellt; das Rohprodukt ist nicht rein; es enthält ausser Aether noch Wasser, Alkohol, schweflige Säure u. a.; man rektifiziert dasselbe daher durch Destillation über Kalkmilch oder Natronlauge, worauf man den bei 35^0 übergehenden Aether durch Ausschütteln mit Wasser von Alkohol, durch Behandeln mit Chlorcalcium und metallischem Natrium von Wasser befreit.

Ein nicht vollkommen reiner Aether verändert sich beim Aufbewahren, man findet nach einiger Zeit Alkohol und auch Essigsäure. Reiner Aether unterliegt beim Aufbewahren keiner Zersetzung.

Der Aether ist eine wasserhelle, sehr flüchtige, darum

beim Verdunsten Kälte erzeugende, eigentümlich riechende, leicht entzündliche Flüssigkeit, deren mit Luft gemischter Dampf, angezündet, äusserst heftig explodiert. Aether löst Oele, Fette, Harze, Alkaloide etc. und ist dank seiner zahlreichen wertvollen Eigenschaften eine in verschiedenster Weise viel gebrauchte Substanz.

Auch therapeutisch hat der Aether grosse Bedeutung; er verdrängt zur Einleitung von Narkosen mehr und mehr das Chloroform; wird als örtlich schmerzstillendes Mittel bei Algieen, Rheumatismus, schmerzhaften Geschwüren, hysterischem Kopfweh, bei Otalgie, Zahnschmerz, als Antiphlogisticum bei Furunkel, als Styptikum bei Nasenbluten u. s. f. angewendet.

Solche Aether, d. h. also Oxyde von Kohlenwasserstoffen, finden wir natürlich bei allen höheren Homologen wieder; so haben wir Propyloxyd oder Propyläther $C^3H^7.O.C^3H^7$; Butyloxyd oder Butyläther $C^4H^9.O.C^4H^9$ u. s. w.; ebenso können auch verschiedene Kohlenwasserstoffreste mit dem Sauerstoffatome verbunden sein, z. B. $CH^3OC^2H^5$, Methyläthyloxyd oder Methyläthyläther.

Wenn man in den Alkoholen das Sauerstoffatom des Hydroxyls durch das gleichwertige Schwefelatom ersetzt, so erhält man Körper, welche sich vom Schwefelwasserstoff H^2S ebenso herleiten wie die Alkohole vom Wasser H^2O: geschwefelte Alkohole oder Merkaptane, wie CH^3SH Methylmerkaptan, C^2H^5SH Aethylmerkaptan u. s. w., deren Verhalten dem der Alkohole ziemlich analog ist. —

Wie sich die eben besprochenen Alkohole vom Methan und seinen Homologen ableiten, so können wir auch vom Aethylen und dessen Homologen in derselben Weise Alkohole herleiten. Das Hydroxyl ist wie Chlor, Brom, Jod einwertig, demgemäss müssen, um die doppelte Bindung im Aethylen aufzuheben, auch zwei OH-Gruppen an dasselbe sich anlagern:

$$H^2C{=}CH^2; \quad BrH^2C{-}CH^2Br; \quad \underset{\text{Aethylenalkohol}}{(OH)H^2C{-}CH^2(OH)}.$$

Wir erhalten so eine Alkoholreihe, welche durch die Anwesenheit zweier OH-Gruppen charakterisiert ist. Wir

nennen diese Alkohole „zweiwertige“ Alkohole oder „Glycole“. Dieselben entstehen direkt aus dem Aethylen und seinen Homologen Propylen, Butylen etc. durch Wasserstoffsuperoxyd oder Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung nach den Gleichungen:

$$C^2H^4 + \underset{\text{Wasserstoffsuperoxyd}}{H^2O^2} = \underset{\text{Aethylenalkohol Glycol}}{C^2H^4(OH)^2}.$$

$$C^2H^4 + O + H^2O = C^2H^4(OH)^2.$$

Freilich ist die Ausbeute an Glycol nach diesen Methoden nur ganz gering; ganz erheblich besser ist dieselbe bei der Einwirkung von essigsaurem Silber und Kali auf Aethylenbromid:

$$C^2H^4Br^2 + 2\,\underset{\text{Essigsaures Silber}}{C^2H^3O^2Ag} + 2\,KOH =$$

$$C^2H^4(OH)^2 + 2\,\underset{\text{Essigsaures Kalium}}{C^2H^3O^2K} + 2\,AgBr.$$

Die zweiwertigen Alkohole sind neutrale dicke Flüssigkeiten von süsslichem Geschmack, in Wasser leicht, in Aether nur wenig löslich; sie sieden um ca. 100° höher als die entsprechenden einwertigen Alkohole.

Analoge Verbindungen leiten sich auch von der Aethylidenreihe ab; die Aethylidenalkohole selbst sind freilich nicht beständig, wohl aber ihre Aether, welche den Namen Acetale führen:

$$\underset{\text{Dimethylacetal (Aethylidendimethyläther)}}{H^3C.CH{<}^{OCH^3}_{OCH^3}}; \qquad \underset{\text{Acetal (Aethylidendiäthyläther)}}{H^3C.CH{<}^{OC^2H^5}_{OC^2H^5}}.$$

Das Acetal entsteht bei Vereinigung von Acetaldehyd mit Aethylalkohol unter Abspaltung von Wasser; es findet als Sedativum und Hypnotikum medizinische Anwendung. Wird der Sauerstoff der Alkoholreste OCH^3, OC^2H^5 etc. durch Schwefel ersetzt, so erhält man Thioacetale, welche durch Vereinigung der Merkaptane mit Aldehyden oder Ketonen bei der Einwirkung von Salzsäure entstehen, z. B.:

$$\underset{\text{Acetaldehyd}}{H^3CCHO} + 2\,\underset{\text{Aethylmerkaptan}}{C^2H^5SH} = \underset{\text{Diäthylthioacetal}}{H^3C.CH{<}^{SC^2H^5}_{SC^2H^5}} + H^2O.$$

Durch Oxydation der Thioacetale mit Kaliumpermanganat entstehen Disulfone; so wird aus dem obigen Thioacetal:

$$H^3C.CH{<}^{SC^2H^5}_{SC^2H^5} + 2O^2 = H^3C.CH{<}^{SO^2C^2H^5}_{SO^2C^2H^5}.$$

Aethylidendiäthylsulfon

Das nächste Homologe $^{H^3C}_{H^3C}{>}C{<}^{SO^2C^2H^5}_{SO^2C^2H^5}$ ist das Acetondiäthylsulfon, das Ihnen unter der Bezeichnung „Sulfonal" als Hypnotikum wohlbekannt ist.

Dann folgen in dieser Reihe

$$^{H^3C}_{H^5C^2}{>}C{<}^{SO^2C^2H^5}_{SO^2C^2H^5} \quad \text{und} \quad ^{H^5C^2}_{H^5C^2}{>}C{<}^{SO^2C^2H^5}_{SO^2C^2H^5},$$

welche unter dem Namen Trional und Tetronal ebenfalls als Schlafmittel Verwendung finden, und die noch etwas schneller wirken als das Sulfonal. —

Wie es zweiwertige Alkohole giebt, existieren auch drei-, vier-, fünf-, sechs- und mehrwertige Alkohole, die durch drei, vier, fünf, sechs und mehr (OH)-Gruppen charakterisiert sind.

Der bekannteste dreiwertige Alkohol ist das Glycerin $C^3H^5(OH)^3$ oder $CH^2OH.CHOH.CH^2OH$. Dasselbe entsteht in geringer Menge bei der Gärung des Zuckers und wird gewonnen durch Zersetzen der Fette mittelst überhitzten Wasserdampfes oder Schwefelsäure. Die Fette sind nämlich Ester des Alkohols Glycerin mit Fettsäuren, und diese Ester zerfallen bei der angegebenen Behandlung in die Komponenten: Fettsäuren und Glycerin.

Mit den Eigenschaften des Glycerins sind Sie vertraut; es kommt in solcher Reinheit in den Handel, dass auch die Prüfungen auf Verunreinigungen nicht besonders hervorgehoben zu werden brauchen.

Mit der Anzahl der in einer Verbindung enthaltenen alkoholischen OH-Gruppen nimmt die Löslichkeit derselben in Wasser zu, in Alkohol und namentlich in Aether ab. Zugleich tritt eine erhebliche Erhöhung der Siedepunkte ein, und die Körper bekommen einen süssen Geschmack, indem

so ein allmählicher Uebergang von den Kohlenwasserstoffen zu den Zuckerarten stattfindet.

Als Repräsentanten mehrwertiger Alkohole seien schliesslich noch erwähnt:

$$\begin{array}{l} CHOH\ .\ CH^2OH \\ | \\ CHOH\ .\ CH^2OH \end{array} \quad \text{Erythrit,}$$

$C^5H^7(OH)^5$ Adonit,

$C^6H^8(OH)^6$ Mannit.

VI. Vorlesung.

In der letzten Vorlesung haben wir als Oxydationsprodukte von primären und sekundären Alkoholen Körper kennen gelernt, welche wir als Aldehyde und Ketone bezeichnet haben. Dieselben enthalten die „Carbonyl" genannte Gruppe CO, welche in den Ketonen mit zwei Kohlenwasserstoffresten, in den Aldehyden mit einem Kohlenwasserstoffrest und einem Wasserstoffatom verbunden ist.

$$O{=}C{<}{}^{CH^3}_{H} \qquad\qquad O{=}C{<}{}^{CH^3}_{CH^3}.$$

Aldehyd — Keton

Durch diese Zusammensetzung findet die Aehnlichkeit und die Verschiedenheit der Aldehyde und Ketone in ihrem Gesamtcharakter einen Ausdruck.

Ausser durch Oxydation aus Alkoholen kann man sämtliche Aldehyde und Ketone durch trockene Destillation eines Gemenges der Calcium- oder besser der Baryumsalze zweier einbasischer Fettsäuren darstellen; ist eine derselben Ameisensäure, so entstehen Aldehyde, z. B.

$$(CH^3COO)^2Ba + (HCOO)^2Ba = 2\,OC{<}{}^{H}_{CH^3} + 2\,BaCO^3.$$

Essigsaures Baryum — Ameisensaures Baryum — Acetaldehyd — Kohlens. Baryum

$$(C^2H^5COO)^2Ca + (HCOO)^2Ca = 2\,OC{<}{}^{H}_{C^2H^5} + 2\,CaCO^3.$$

Propionsaures Calcium — Ameisens. Calcium — Propionaldehyd — Kohlens. Kalk

In allen andern Fällen werden Ketone gebildet und zwar einfache, mit zwei gleichen Kohlenwasserstoffresten, oder gemischte mit zwei ungleichen Alkylen, z. B.

$$(CH^3COO)^2Ca + (CH^3COO)^2Ca = 2\,OC{<}{}^{CH^3}_{CH^3} + 2\,CaCO^3.$$

Essigsaures Calcium — Dimethylketon oder Aceton

$$(CH^3COO)^2Ca + (C^2H^5COO)^2Ca = 2\,OC{<}{}^{CH^3}_{C^2H^5} + 2\,CaCO^3.$$

Essigsaures Calcium — Propionsaures Calcium — Methyläthylketon

Die Aldehyde zeigen in ihren Eigenschaften eine ähnliche Gradation wie die Alkohole; die niederen Glieder der homologen Reihe sind flüchtige, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeiten von eigentümlichem Geruch, die höheren sind fest, in Wasser unlöslich und nicht mehr unzersetzt destillierbar. Im allgemeinen sind die Aldehyde flüchtiger und in Wasser schwerer löslich als die Alkohole.

In chemischer Beziehung sind die Aldehyde neutrale Körper, die sich leicht zu Säuren oxydieren, z. B.

$$OC{<}{}^{H}_{CH^3} + O = CH^3COOH.$$

Acetaldehyd — Essigsäure

Sehr charakteristisch ist für die Aldehyde ihre leichte Oxydierbarkeit durch Oxyde und Salze der Edelmetalle, wie Silber, wobei letztere in freiem Zustande abgeschieden werden und oft als glänzende, spiegelnde Haut an den Wandungen des Gefässes haften (Silberspiegel).

Eine sehr empfindliche Reaktion der Aldehyde besteht darin, dass sie eine durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung intensiv violett färben.

Leitet man durch die heisse Lösung eines Aldehydes (z. B. Paraldehyd) in alkoholischem Kali Sauerstoff oder Luft, so tritt intensives Leuchten auf.

Mit Ammoniak vereinigen sich die Aldehyde direkt zu krystallinischen Verbindungen, den Aldehydammoniaken. Ebenso mit Blausäure zu den sehr reaktionsfähigen Oxycyaniden oder Cyanhydrinen, z. B.

$$CO{<}{}^{CH^3}_{H} + HCN = (CH^3).CH{<}{}^{OH}_{CN}.$$

Blausäure

Leicht vereinigen sie sich auch mit sauren schwefligsauren Alkalien zu krystallisierenden Verbindungen, die oft zur Trennung der Aldehyde von andern Substanzen verwendet werden.

Mit Alkoholen verbinden sich die Aldehyde unter Wasseraustritt zu Acetalen, z. B.

$$\underset{\text{Formaldehyd}}{HCOH} + \underset{\text{Methylalkohol}}{2\,HCH^2OH} = \underset{\text{Methylal}}{(CH^3O)^2CH^2} + H^2O.$$

$$\underset{\text{Acetaldehyd}}{CH^3COH} + \underset{\text{Aethylalkohol}}{2\,CH^3CH^2OH} = \underset{\text{Acetal}}{(C^2H^5O)^2C^2H^4} + H^2O.$$

Das Methylal ist eine bei 42° siedende Flüssigkeit; das Acetal zeigt den Siedepunkt 104°. Beide besitzen hypnotische Wirkung.

In derselben Weise entstehen aus Thioalkoholen (Merkaptanen) und Aldehyden: Thioacetale (s. o.).

In hohem Masse zeigen die Aldehyde das Bestreben sich zu polymerisieren d. h. doppelt, dreifach . . . nfach so grosse Moleküle zu bilden; so geht der Formaldehyd HCOH leicht in Trioxymethylen $(HCOH)^3$; der Acetaldehyd CH^3COH in Paraldehyd $(CH^3COH)^3$ und in Metaldehyd $(CH^3COH)^6$ über.

Sehr charakteristisch ist die unter Wasserabspaltung erfolgende Vereinigung der Aldehyde mit Hydroxylamin NH^2OH und mit Phenylhydrazin $C^6H^5NHNH^2$ zu Oximen und Hydrazonen, z. B.

$$\underset{\text{Acetaldehyd}}{CH^3COH} + H^2NOH = \underset{\text{Acetaldoxim}}{CH^3CH:NOH} + H^2O,$$

$$CH^3COH + C^6H^5NHNH^2 = \underset{\text{Acetphenylhydrazon}}{CH^3CH:N.NHC^6H^5} + H^2O,$$

Reaktionen, von denen die letztere von höchster Wichtigkeit für die Aufklärung der Konstitution der Zuckerarten geworden ist.

Das erste Glied der Reihe ist der Methylaldehyd, Formaldehyd HCOH, der nur in wässeriger Lösung und in Dampfform bekannt ist. Man erhält ihn sehr leicht, wenn man Methylalkohol, mit Luft gemengt, über glühendes Kupfer leitet. Er besitzt einen äusserst durchdringenden Geruch und wirkt in hohem Grade bakterientötend, weshalb er als Antisepticum sehr wertvoll ist. Ein besonderes Interesse darf der

Formaldehyd noch deshalb beanspruchen, weil er das erste Assimilationsprodukt der chlorophyllhaltigen Pflanzenzelle zu sein scheint.

Dampft man seine wässerige Lösung ein, so bleibt ein fester Körper, der Paraformaldehyd, ein Kondensationsprodukt von nicht bestimmter Molekulargrösse $(HCOH)^n$ zurück. Derselbe sublimiert schon unterhalb 100° und schmilzt dann bei 171°. Erhitzt man ihn mit einer Spur Schwefelsäure auf 120°, so verwandelt er sich in Trioxymethylen $(HCOH)^3$, das in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 60° krystallisiert.

Das nächste Homologe ist der Aethylaldehyd, Acetaldehyd CH^3COH, der leicht durch Oxydation von Alkohol mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure zu erhalten ist, in grossen Mengen bei der Gärung von Zucker entsteht und aus dem Spiritusvorlauf gewonnen wird. Er bildet sich auch bei der Filtration von Alkohol über Holzkohle; diese hat nämlich, je poröser, desto mehr, die Eigenschaft, in ihren Poren Luft zu verdichten und ist deshalb reich an aktivem Sauerstoff, den sie bei gegebener Gelegenheit abgiebt; so oxydiert sie auch den Alkohol zu Aldehyd. Dieser technische Aldehyd findet seine Verwendung meist in den Anilinfarbenfabriken.

Der Acetaldehyd ist eine bewegliche, eigentümlich riechende Flüssigkeit, die bei 20,8° siedet; er oxydiert sich an der Luft langsam zu Essigsäure.

Lässt man ihn mit Chlorzink, oder geringen Mengen Salzsäure oder schwefliger Säure stehen, oder fügt man einen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure hinzu, so kondensiert er sich zu dem als Schlafmittel verwendeten Paraldehyd $(CH^3COH)^3$, einer bei 124° siedenden Flüssigkeit, die sich in ca. 12 Vol. Wasser und zwar in der Kälte leichter als in der Wärme auflöst und unterhalb 10° zu weissen Krystallen vom Schmelzpunkt 10,5 erstarrt.

Behandelt man den Aldehyd mit denselben Reagenzien wie vorher (HCl, SO^2, H^2SO^4 etc.), aber statt bei Zimmertemperatur bei Temperaturen unter 0°, so entsteht Met-

aldehyd $(CH^3COH)^n$, ein weisser, krystallinischer Körper, der in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol und Aether aber löslich ist. Beim Erhitzen sublimiert er bei 112—115°, ohne vorher zu schmelzen und zerfällt dabei zum Teil wieder in gewöhnlichen Acetaldehyd.

Diese polymeren Aldehyde, Par- und Metaldehyd, sind im Gegensatze zu dem einfachen Aldehyd sehr beständige Körper, die sich weder mit Ammoniak, noch sauren schwefligsauren Alkalien verbinden, durch Silbersalze nicht oxydiert werden und diese daher nicht reduzieren; die sich nicht mit Hydroxylamin verbinden u. s. w. Paraldehyd wird von metallischem Natrium auch in der Hitze nicht angegriffen.

Diese Beständigkeit findet eine Erklärung in der durch folgendes Formelbild angedeuteten Konstitution des Paraldehyds

```
            H³C   H
               \ /
                C
               / \
              O   O
       H      |   |      H
         >C         C<
     H³C       \ /       CH³
                O
```

Lässt man auf die Aldehyde Chlor einwirken, so entstehen in gewöhnlicher Weise Substitutionsprodukte, z. B.

$CH^2Cl.COH$;	$CHCl^2.COH$;	$CCl^3.COH$.
Monochloracetaldehyd	Dichloracetaldehyd	Trichloracetaldehyd, Chloral

Der Trichloracetaldehyd oder Chloral CCl^3COH entsteht am leichtesten rein. Zu seiner Darstellung bedient man sich nicht des Aldehydes, sondern des Alkohols, welcher, wie früher gezeigt, durch Chlor zuerst in Aldehyd übergeführt und dann substituiert wird.

Das Chloral ist eine ölige, scharf riechende Flüssigkeit, welche bei 97° siedet. Es verhält sich vollkommen wie alle Aldehyde, verbindet sich also mit Blausäure, sauren schweflig-

sauren Alkalien, reduziert Silberlösung u. s. w. Bei der Oxydation entsteht in normaler Weise eine Fettsäure

$$CCl^3COH + O = \underset{\text{Trichloressigsäure}}{CCl^3COOH}.$$

Beim Erwärmen mit wässerigen Alkalien zerfällt Chloral in Chloroform und ameisensaures Salz

$$CCl^3COH + KOH = CHCl^3 + HCOOK.$$

Auch das Vermögen, sich zu polymerisieren, teilt das Chloral mit dem Aldehyd; schon beim Aufbewahren scheidet es ein solches Kondensationsprodukt, das Metachloral, als festen Körper ab. Diese Eigenschaft würde seine therapeutische Anwendung als Hypnoticum erschweren, könnte man nicht beständige einfache Verbindungen des Chlorals herstellen. Das kann aber sehr leicht geschehen; das Chloral nimmt ein Molekül Wasser auf und es entsteht

Chloralhydrat $CCl^3COH + H^2O$, das grosse monokline Krystalle vom Schmelzpunkt 57° bildet. Es besitzt einen eigentümlichen Geruch und scharfen, kratzenden Geschmack. Unterwirft man es der Destillation, so zeigt es den Siedepunkt des Chlorals 97°; es zerfällt nämlich beim Erhitzen in Chloral und Wasser, beim Abkühlen der Dämpfe verbinden sich aber beide Komponenten sogleich wieder.

Behandelt man das Chloralhydrat mit einem Wasser entziehenden Mittel wie Schwefelsäure, so wird daraus wieder Chloral.

Eine dem Hydrat ganz analoge Verbindung entsteht aus Chloral und Alkohol: Chloralalkoholat $CCl^3COH + C^2H^5OH$, das auch schön krystallisiert und vielleicht die Konstitution $CCl^3CH{<}^{OC^2H^5}_{OH}$ besitzt.

Ganz ähnliche Verbindungen entstehen aus Aldehyd und Brom:

$$\underset{\text{Monobromaldehyd}}{CH^2BrCOH}; \quad \underset{\text{Dibromaldehyd}}{CHBr^2COH}; \quad \underset{\text{Bromal}}{CBr^3COH}; \quad \underset{\text{Bromalhydrat}}{CBr^3COH + H^2O},$$

welches letztere ebenfalls als Schlafmittel gereicht wird.

Aus Aldehyd, Jod und Jodsäure entstehen Jodaldehyde, von denen bisher nur Monojodaldehyd CH^2JCOH bekannt ist.

Genau dieselben Verhältnisse finden wir bei den höheren Homologen wieder; wir haben

Propylaldehyd C^2H^5COH.

Butylaldehyd $CH^3CH^2CH^2.COH$ und Isobutylaldehyd $(CH^3)^2CHCOH$.

Amyl- oder Valeraldehyde C^4H^9COH u. s. w.

Eng an die Aldehyde schliessen sich die Ketone an, deren Entstehung aus sekundären Alkoholen und durch Destillation fettsaurer Salze wir schon kennen gelernt haben. Es sind meist flüchtige, ätherisch riechende Flüssigkeiten, welche ammoniakalische Silberlösung — im Gegensatze zu den Aldehyden — nicht zu reduzieren vermögen; mit den Aldehyden gemein haben sie die Fähigkeit, sich mit sauren schwefligsauren Alkalien, mit Blausäure, Hydroxylamin und Phenylhydrazin zu verbinden.

Bei der Einwirkung von nascierendem Wasserstoff gehen die Ketone in sekundäre Alkohole über, z. B.

$$(CH^3)^2CO + H^2 = (CH^3)^2CHOH.$$

Zugleich findet hierbei eine Kondensation der Ketonmoleküle statt unter Bildung zweiwertiger Alkohole, welche „Pinakone“ genannt werden; z. B.

$$2(CH^3)^2CO + H^2 = \begin{matrix} (CH^3)^2.COH \\ | \\ (CH^3)^2.COH \end{matrix},$$

Diese wirken narkotisch und zwar hängt hier die Intensität der Wirkung wiederum ab von den im Molekül vorhandenen Gruppen.

Die obige Verbindung des Methylpinakon

$$\begin{matrix} H^3C \\ H^3C \end{matrix}\!>COH-COH<\!\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$$

wirkt, da sie nur CH^3-Gruppen enthält, am schwächsten, etwa

so stark wie Aethylalkohol; stärker wirkt das Methyläthylpinakon $\genfrac{}{}{0pt}{}{H^3C}{H^5C^2}>COH-COH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{C^2H^5}$ und am stärksten das vier Aethylgruppen enthaltende Aethylpinakon

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{H^5C^2}{H^5C^2}>COH-COH<\genfrac{}{}{0pt}{}{C^2H^5}{C^2H^5}.$$

Als konkretes Beispiel in der Ketonreihe wollen wir das einfachste Keton, das

Dimethylketon oder Aceton $H^3C-CO-CH^3$

betrachten. Dasselbe entsteht nach den allgemeinen Bildungsweisen; ferner bei der trockenen Destillation von Weinsäure, Citronensäure, Zucker, Holz. Man gewinnt es durch Destillation von essigsaurem Calcium. Es findet sich in geringer Menge im Blut und im normalen Harn, in grösseren Mengen im Harn der Diabetiker.

Das Aceton ist eine bewegliche, eigentümlich riechende Flüssigkeit vom Siedpunkt 56,5°. Es mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether. Natriumamalgam reduziert es zu sekundärem Propylalkohol, aus dem es durch Oxydation hervorgeht

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{H^3C}{H^3C}>C:O+H^2=\genfrac{}{}{0pt}{}{H^3C}{H^3C}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{OH}.$$

Oxydiert man Aceton, so entstehen Ameisensäure und Essigsäure (s. o.)

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{H^3C}{H^3C}>CO+O^3=\underset{\text{Ameisensäure}}{HCOOH}+\underset{\text{Essigsäure}}{CH^3COOH}.$$

Fügt man zu einer wässerigen Acetonlösung etwas Alkali und Jod, so entsteht Jodoform.

Durch Einwirkung von Chloroform entsteht in ähnlicher Weise wie mit Blausäure ein Produkt $(CH^3)^2=C<\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{CCl^3}$ Acetonchloroform, eine bei 170° siedende Flüssigkeit, welche in feuchter Luft in „festes Acetonchloroform", das kampferartig riechende Krystalle bildet, übergeht.

Das Aceton wird als Nervinum bei Rheumatismus und Neurosen angewendet.

Durch Einwirkung von Halogen entstehen Substitutionsprodukte, z. B.

$CH^3 . CO . CH^2Cl$; Monochloraceton — $CH^3CO . CHCl^2$; α-Dichloraceton — $CH^2Cl . CO . CH^2Cl$; β-Dichloraceton

$CH^3 . CO . CH^2Br$; Monobromaceton — $CH^3 . CO . CH^2J$ Monojodaceton — u. s. w.

Die höheren Homologen schliessen sich in ihren Eigenschaften dem Aceton an; die nächsten Glieder sind noch flüssige, die später folgenden feste Körper.

VII. Vorlesung.

Wir haben bereits eine Reaktion kennen gelernt, welche zu den Säuren der Methanreihe, den Fettsäuren, führt; bei der Oxydation der primären Alkohole geht die Gruppe CH^2OH schliesslich in Carboxyl COOH, die charakteristische Gruppe der organischen Säuren, über, z. B.

$$\underset{\text{Aethylalkohol}}{CH^3CH^2OH} + O^2 = \underset{\text{Essigsäure}}{CH^3COOH} + H^2O.$$

Nach der Zahl der Carboxylgruppen unterscheidet man einbasische, zweibasische, dreibasische etc. oder Mono-, Di-, Tri- etc. Carbonsäuren; z. B. ist

CH^3COOH Essigsäure einbasisch.

$$\underset{\text{Malonsäure}}{H^2C\begin{matrix}<COOH\\ <COOH\end{matrix}};\quad \underset{\text{Oxalsäure}}{\begin{matrix}COOH\\ |\\ COOH\end{matrix}};\quad \underset{\text{Weinsäure}}{\begin{matrix}CHOHCOOH\\ |\\ CHOHCOOH\end{matrix}};\quad \underset{\text{Bernsteinsäure}}{\begin{matrix}CH^2COOH\\ |\\ CH^2COOH\end{matrix}}$$

sind zweibasisch.

Die Citronensäure $C^3H^4(OH)\begin{matrix}\diagup COOH\\ -COOH\\ \diagdown COOH\end{matrix}$ ist dreibasisch etc.

Das Wasserstoffatom des Carboxyls kann durch ein Metall ersetzt werden; es entsteht dann ein Salz der Säure; die Monocarbonsäuren, welche nur ein COOH enthalten, können nur eine Reihe von Salzen bilden, wie CH^3COOMe (Me = einwertiges Metall); die Dicarbonsäuren bilden zwei Reihen von Salzen, saure und neutrale, wie

$$\underset{\text{Saures malonsaures Salz}}{H^2C\begin{matrix}<COOMe\\ <COOH\end{matrix}} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Neutrales malonsaures Salz}}{H^2C\begin{matrix}<COOMe\\ <COOMe\end{matrix}}.$$

Die Tricarbonsäuren bilden drei Reihen von Salzen, z. B.

$$C^3H^4(OH) \left\langle \begin{matrix} COOMe \\ COOH \\ COOH \end{matrix} \right. ; \quad C^3H^4(OH) \left\langle \begin{matrix} COOMe \\ COOMe; \\ COOH \end{matrix} \right.$$

$$C^3H^4(OH) \left\langle \begin{matrix} COOMe \\ COOMe. \\ COOMe \end{matrix} \right.$$

Eine grosse Anzahl von organischen Säuren findet sich in der Natur; die meisten aber werden künstlich dargestellt. Ein Weg, welcher ganz allgemein zu Säuren führt, besteht in der „Verseifung" organischer Cyanverbindungen, die man Nitrile nennt; dieselben sind als Blausäure, Cyanwasserstoff, aufzufassen, in dem der Wasserstoff durch einen Kohlenwasserstoffrest ersetzt ist

$$\underset{\text{Cyanwasserstoff}}{HCN}; \quad \underset{\text{Acetonitril}}{CH^3CN}; \quad \underset{\text{Propionitril}}{C^2H^5CN} \quad \text{u. s. f.}$$

Behandelt man diese Nitrile mit kaustischen Alkalien oder mit Säuren, so nehmen sie Wasser auf und gehen unter Entwickelung von Ammoniak in Säuren über, z. B.

$$\underset{\text{Acetonitril}}{CH^3CN} + 2\,H^2O + HCl = \underset{\text{Essigsäure}}{CH^3COOH} + \underset{\text{Chlorammonium}}{NH^4Cl}.$$

$$CH^3CN + H^2O + KOH = \underset{\text{Essigsaures Kalium}}{CH^3COOK} + NH^3.$$

In derselben Weise, wie der Wasserstoff des Carboxyls durch ein Metall, so kann er auch durch einen Kohlenwasserstoffrest ersetzt werden, wodurch die zusammengesetzten Aether oder Ester, von denen wir schon früher einmal gesprochen haben, entstehen, z. B.

$$\underset{\text{Ameisensäure-Methylester}}{HCOOCH^3}; \quad \underset{\text{-Aethylester}}{HCOOC^2H^5}; \quad \underset{\text{-Propylester}}{HCOOC^3H^7} \quad \text{etc.}$$

$$\underset{\text{Essigsäure-Methylester}}{CH^3COOCH^3}; \quad \underset{\text{-Aethylester}}{CH^3COOC^2H^5}; \quad \underset{\text{-Propylester}}{CH^3COOC^3H^7} \quad \text{etc.}$$

$$\underset{\text{Bernsteinsäure-Monomethylester}}{\begin{matrix} CH^2COOCH^3 \\ | \\ CH^2COOH \end{matrix}}; \quad \underset{\text{Bernsteinsäure-Diäthylester}}{\begin{matrix} CH^2COOC^2H^5 \\ | \\ CH^2COOC^2H^5 \end{matrix}}; \quad \underset{\text{Bernsteinsäure-Methyläthylester}}{\begin{matrix} CH^2COOCH^3 \\ | \\ CH^2COOC^2H^5 \end{matrix}} \quad \text{etc.}$$

Denkt man sich in den Säuren das Hydroxyl der COOH-Gruppe entfernt, so bleiben Säurereste oder Säureradikale übrig, wie

CH^3CO-; Acetyl — CH^3CH^2CO-; Propionyl — $CH^3CH^2CH^2CO-$; Butyryl

$$\begin{matrix} CO- \\ | \\ CO- \end{matrix}\ ;\qquad CH^2\Big<\begin{matrix} CO- \\ CO- \end{matrix}\ ;\qquad \begin{matrix} CH^2CO- \\ | \\ CH^2CO- \end{matrix}\qquad \text{u. s. f.}$$

Oxalyl — Malonyl — Succinyl

Diese können vielfache Verbindungen bilden, z. B. mit den Halogenen

CH^3CO-Cl; Acetylchlorid — CH^3CH^2CO-Br Propionylbromid — etc.

Diese Säurehalogenide werden leicht durch Einwirkung von Halogenphosphor auf die Säuren gewonnen.

Mehrbasische Säuren bilden auch bei dieser Reaktion mehrere Verbindungen, z. B.

$$CH^2\Big<\begin{matrix} COCl \\ COOH \end{matrix}\ ;\qquad CH^2\Big<\begin{matrix} COCl \\ COCl \end{matrix}\qquad \text{u. s. w.}$$

Durch Bindung von zwei Säureradikalen mittels eines Sauerstoffatoms entstehen die Oxyde der Säuren, die „Anhydride“, welche durch Reaktion zwischen einem Säurechlorid und einem Säuresalz erhalten werden, z. B.

$$CH^3COCl + CH^3COOK = \underset{\text{Essigsäureanhydrid}}{CH^3CO-O-COCH^3} + KCl.$$

Die Anhydridbildung beruht, wie der Name schon andeutet, auf dem Austritt von Wasser:

$$\begin{matrix} CH^3CO\,|\,OH \\ \text{Essigsäure} \\ CH^3COO\,|\,H \end{matrix} = \underset{\text{Essigsäureanhydrid}}{\begin{matrix} CH^3CO \\ CH^3CO \end{matrix}\!>\!O} + H^2O.$$

Die Dicarbonsäuren, welche zwei Carboxylgruppen enthalten, können bereits aus einem Säuremolekül ein Wassermolekül austreten lassen und so ein „inneres“ Anhydrid bilden, z. B.

$$\underset{\text{Bernsteinsäure}}{\begin{matrix} CH^2CO\,|\,OH \\ | \\ CH^2COO\,|\,H \end{matrix}} = \underset{\text{Bernsteinsäureanhydrid}}{\begin{matrix} CH^2CO \\ | \\ CH^2CO \end{matrix}\!>\!O} + H^2O.$$

Genau in derselben Weise, wie sich die Reste von Wasser (OH) und Kohlenwasserstoffen mit Säureradikalen zu verbinden vermögen, vermag dies auch der Rest des Schwefelwasserstoffs (HS) unter Bildung von „Thiosäuren“, wie CH^3COSH Thioessigsäure. Und in derselben Weise kann die Stelle des OH, SH etc. auch der Ammoniakrest NH^2 einnehmen, wodurch man Amide erhält, z. B.

$HCONH^2$; Formamid — CH^3CONH^2 Acetamid u. s. w.

Bei zweibasischen Säuren kann — analog den Salzen — die NH^2-Gruppe einmal oder zweimal eintreten; im ersteren Falle erhält man „Aminsäuren“, im zweiten „Amide“, z. B.

$$H^2C{<}{}^{CONH^2}_{COOH};\qquad CH^2{<}{}^{CONH^2}_{CONH^2}.$$

Malonaminsäure — Malonamid

Bei drei- und mehrbasischen Säuren kann der Rest NH^2 ein-, zwei-, drei- und mehrmals eintreten; z. B. können bei der Citronensäure folgende drei Fälle vorkommen

$$C^3H^4(OH)\begin{cases}CONH^2\\COOH\\COOH\end{cases};\qquad C^3H^4(OH)\begin{cases}CONH^2\\CONH^2\\COOH\end{cases};$$

$$C^3H^4(OH)\begin{cases}CONH^2\\CONH^2\\CONH^2\end{cases}.$$

Schliesslich können in den Säuren dieselben Substitutionsvorgänge statthaben wie in den Kohlenwasserstoffen, wodurch man zu substituierten Fettsäuren gelangt, z. B.

$CH^2ClCOOH$; Monochloressigsäure — $CHCl^2COOH$; Dichloressigsäure — CCl^3COOH; Trichloressigsäure

$CH^2BrCOOH$; Monobromessigsäure — CHJ^2COOH; Dijodessigsäure — $CHCl{<}{}^{COOH}_{COOH}$; Monochlormalonsäure

$CBr^2{<}{}^{COOH}_{COOH}$; Dibrommalonsäure — $CH^2(NH^2)COOH$; Amidoessigsäure, Glykokoll — $CH^2(OH)COOH$; Oxyessigsäure, Glykolsäure

$CH^2(CN)COOH$. Cyanessigsäure.

Die Zahl der organischen Säuren ist ausserordentlich gross, und ich muss mich bei der Besprechung derselben derart beschränken, dass ich nur die allerwichtigsten kurz berühre. Eine narkotische Wirkung, wie den Alkoholen, kommt den Säuren nicht zu, mit alleiniger Ausnahme der Dimethyläthylessigsäure $\left.\begin{matrix} H^3C \\ H^3C \\ H^5C^2 \end{matrix}\right\rangle CCOOH$, bei welcher die hypnotische Wirkung auf die Anwesenheit des tertiären C-Atoms zurückzuführen ist.

Das erste Glied der Fettsäurereihe ist die Ameisensäure HCOOH, welche in freiem Zustande in den Ameisen, Brennnesseln, Fichtennadeln und in verschiedenen tierischen Sekreten vorkommt und durch Destillation mit Wasser aus diesen Substanzen zu gewinnen ist.

Künstlich entsteht die Ameisensäure nach den allgemeinen Methoden, also durch Oxydation von Methylalkohol

$$HCH^2OH + O^2 = HCOOH + H^2O;$$

durch Erhitzen von Cyanwasserstoff (Blausäure) mit Alkalien oder Säuren

$$HCN + 2H^2O = HCOOH + NH^3.$$

Diese letztere Reaktion zeigt auch, warum eine wässerige Blausäurelösung nicht haltbar ist, dieselbe geht eben unter Wasseraufnahme in ameisensaures Ammonium über.

Ferner wird Chloroform durch Kochen mit Kalilauge zu Ameisensäure

$$CHCl^3 + 4KOH = HCOOK + 3KCl + 2H^2O.$$

Am leichtesten erhält man sie beim Erhitzen von Oxalsäure

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ \boxed{COO}H \end{array}$$ zersetzt sich dabei in $CO^2 + HCOOH$,

Oxalsäure

um einen glatteren Reaktionsverlauf zu erzielen, setzt man Glycerin zu, weil beim Erhitzen der Oxalsäure für sich ein

Teil derselben unzersetzt sublimiert und so für die Ameisensäurebildung verloren geht.

Die Ameisensäure ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, die bei 99° siedet und bei 0° zu einer bei 8,6° schmelzenden krystallinischen Masse erstarrt. Sie besitzt einen sehr scharfen Geruch und zieht auf der Haut Blasen. Beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure zerfällt sie in Kohlenoxyd und Wasser:

$$HCOOH = H^2O + CO.$$

Die Ameisensäure zeigt einige interessante Reaktionen, nach denen man sie als einen Aldehyd ansprechen möchte: sie reduziert leicht Silber- und Quecksilbersalze, indem sie selbst dabei in Kohlendioxyd und Wasser zerfällt:

$$HCOOH + HgO = CO^2 + H^2O + Hg.$$

Essigsäure CH^3COOH bildet sich bei der Verwesung vieler organischer Substanzen, sowie bei der Destillation von Holz, Zucker, Weinsäure etc. Ferner entsteht sie durch Einwirkung des Essigpilzes, Mycoderma aceti, auf alkoholische Flüssigkeiten, wobei der Pilz als Sauerstoffüberträger fungiert:

$$CH^3CH^2OH + O^2 = CH^3COOH + H^2O.$$

Schliesslich kann man sie nach den allgemeinen Methoden darstellen.

Die wasserfreie Essigsäure, der Eisessig, ist eine blätterig krystallinische Masse, welche bei +16,7° schmilzt und bei 118° destilliert. Sie mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, wobei anfänglich eine Kontraktion stattfindet; das Volumen wird kleiner, folglich nimmt das spezifische Gewicht zu; das geschieht so lange, bis die Lösung der Formel $CH^3COOH + H^2O$ entspricht; bei weiterer Verdünnung nimmt das spezifische Gewicht wieder ab, so dass eine 50%ige Essigsäure dasselbe spezifische Gewicht besitzt, wie Eisessig.

Der gewöhnlische Essig ist eine 5—15% Essigsäure enthaltende wässerige Lösung.

Reine Essigsäure darf einen Tropfen Kaliumpermanganatlösung nicht entfärben.

Die Essigsäure wird medizinisch zu verschiedenen Zwecken angewendet.

Von den Salzen der Essigsäure seien erwähnt:

Das neutrale Bleisalz $(CH^3COO)^2Pb + 3H^2O$, welches durch Auflösen von Bleiglätte in Essigsäure gewonnen wird. Es bildet glänzende, vierseitige Prismen, welche an der Luft verwittern, und besitzt einen süssen Geschmack (Bleizucker); es ist — wie alle Bleisalze — giftig. Kocht man seine wässerige Lösung mit Bleiglätte (Bleioxyd PbO), so entstehen basische Bleisalze von verschiedenem Bleigehalte, deren Lösung als Bleiessig Anwendung findet. Derselbe zieht begierig Kohlensäure an und trübt sich unter Abscheidung von kohlensaurem Blei an der Luft und auf Zusatz von Wasser.

Das neutrale Kupfersalz $(CH^3COO)^2Cu + H^2O$, durch Auflösen von Kupferoxyd CuO in Essigsäure erhalten, krystallisiert in dunkelgrünen, rhombischen Säulen.

Basische Kupfersalze, aus essigsaurem Kupfer und Kupferhydroxyd $Cu(OH)^2$ bestehend, sind im Handel als Grünspan; sie werden durch Behandeln von Kupferplatten mit Essigsäure unter Luftzutritt gewonnen.

Das Doppelsalz von essigsaurem und arsenigsaurem Kupfer ist das Schweinfurter Grün. —

Durch Einwirkung von Chlor auf Essigsäure entstehen $CH^2ClCOOH$, $CHCl^2COOH$ und CCl^3COOH. Die Monochloressigsäure $CH^2ClCOOH$ geht beim Behandeln mit Alkalien in Oxyessigsäure, Glykolsäure $CH^2OHCOOH$ über; die Trichloressigsäure CCl^3COOH spaltet sich dabei in Chloroform und Kohlendioxyd:

$$CCl^3COOH = CHCl^3 + CO^2.$$

Durch nascierenden Wasserstoff werden die Chloressigsäuren wieder in Essigsäure zurückverwandelt.

Ebenso gibt es Brom- und Jodessigsäuren. Die Chloressigsäuren gestatten uns eine leichte Darstellung neuer Säuren, wie ein Beispiel zeigen mag. Behandelt man Monochloressigsäure mit Cyankalium, so entsteht Cyanessigsäure:

$$CH^2ClCOOH + KCN = CH^2(CN)COOH + KCl.$$

Wird diese mit Säuren gekocht, „verseift", so erhält man Malonsäure:

$$CH^2(CN)COOH + 2H^2O + HCl = CH^2<^{COOH}_{COOH} + NH^4Cl.$$

Lässt man auf Monochloressigsäure Kalilauge einwirken, so wird Cl gegen OH ausgetauscht, und man erhält Oxyessigsäure oder Glykolsäure:

$$CH^2ClCOOH + KOH = \underset{\text{Glykolsäure}}{CH^2OHCOOH} + KCl.$$

Ersetzt man das Chlor durch den Ammoniakrest NH^2, so erhält man Amidoessigsäure $CH^2(NH^2)COOH$, das Glykokoll, welches sich bei der Zersetzung verschiedener tierischer Substanzen, wie Hippursäure, Glykocholsäure oder Leim beim Kochen mit Alkalien oder Säuren bildet. Am leichtesten wird es aus Hippursäure, einer Verbindung des Glykokolls mit dem Reste der Benzoësäure, „Benzoyl" C^6H^5CO, welche sich im Harn der Pflanzenfresser, sowie nach Genuss von Benzoësäure, Zimmtsäure, Toluol und anderen aromatischen Substanzen auch im Menschenharn findet, beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure gewonnen:

$$\underset{\text{Hippursäure}}{H^2C<^{NH(C^6H^5CO)}_{COOH}} + H^2O + HCl = \underset{\text{Salzsaures Glykokoll}}{H^2C<^{NH^2}_{COOH} . HCl} + \underset{\text{Benzoësäure}}{C^6H^5COOH}.$$

Das Glykokoll bildet grosse Krystalle von süsslichem Geschmack.

Wird Essigsäure mit Alkohol und Schwefelsäure erwärmt, so bildet sich Essigäther $CH^3COOC^2H^5$, eine erfrischend riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 77°, die bei Ohnmachten und Kollaps, Hustenreiz und Erbrechen, bei hysterischen und hypochondrischen Zuständen etc. angewandt wird [1].

---

[1] Solche Fettsäureester werden in grossen Mengen fabrikmässig hergestellt und finden eine ausgedehnte Anwendung als künstliche Fruchtessenzen; durch Mischen der verschiedenen Ester lassen sich alle Fruchtgerüche darstellen.

Wirft man in Essigäther Natrium, so löst sich dasselbe unter Wasserstoffentwickelung auf, und es bildet sich die Natriumverbindung des Acetylessigesters:

$$\underset{\text{Essigester}}{2\,CH^3COOC^2H^5} + 2\,Na =$$

$$H^2 + \underset{\text{Natriumäthylat}}{C^2H^5ONa} + \underset{\text{Natriumacetessigester}}{CH^3CO\,.\,CHNa\,.\,COOC^2H^5}.$$

Dieses Salz wird durch Säuren leicht zerlegt, wodurch der Acetessigester $CH^3CO.CH^2COOC^2H^5$, eines der Rohmaterialien zur Bereitung des Antipyrins, als farblose, bei 182° siedende Flüssigkeit entsteht.

Auf die Essigsäure folgt in der Fettsäurereihe die Propionsäure C^2H^5COOH, von welcher sich die Milchsäuren, Oxypropionsäuren $C^2H^4(OH)COOH$ ableiten. Dann folgen die

Buttersäure $CH^3CH^2CH^2COOH$ und Isobuttersäure $(CH^3)^2CHCOOH$; darauf

vier Valeriansäuren C^4H^9COOH, von denen die Isovaleriansäure $(CH^3)^2CH.CH^2COOH$ als Acidum valerianicum offizinell ist; sie findet sich im freien Zustande und in Form von Estern im Tierreich und in vielen Pflanzen, namentlich in der Baldrianwurzel (Valeriana officinalis) und Angelicawurzel, aus denen sie durch Kochen mit Wasser oder Soda gewonnen wird.

Dann folgen in der Reihe Hexylsäuren, deren normales Glied die Capronsäure $CH^3(CH^2)^4COOH$ ist. Sie bildet eine Amidosäure, das Leucin $CH^3.(CH^2)^3CHNH^2COOH$, welches in verschiedenen tierischen Sekreten, namentlich in der Bauchspeicheldrüse, sich findet und aus den Eiweisskörpern beim Verwesen oder beim Kochen mit Säuren oder Alkalien entsteht. Künstlich lässt es sich darstellen aus Bromcapronsäure und aus Valeraldehyd.

Das Leucin krystallisiert in glänzenden Blättchen, die sich fettig anfühlen. Je nach der Darstellung zeigt dasselbe ein verschiedenes optisches Verhalten. Das künstlich erzeugte lenkt die Ebene des polarisierten Lichtstrahls nicht ab; wird dasselbe aber der Einwirkung des Schimmelpilzes, Penecillium

glaucum, ausgesetzt, so wird es optisch aktiv und bewirkt eine Ablenkung des polarisierten Strahles nach links. Dieses aktive Leucin wird durch Kochen mit Barytwasser wieder optisch inaktiv.

Durch Kochen von Eiweisskörpern mit Barytwasser erzeugtes Leucin ist optisch inaktiv, während durch Zersetzung derselben mit Salzsäure Links-Leucin gewonnen wird.

Von den höheren einbasischen Fettsäuren mögen noch die Palmitinsäure $C^{16}H^{32}O^{2}$, die Stearinsäure $C^{18}H^{36}O^{2}$ und die Oelsäure $C^{18}H^{34}O^{2}$ erwähnt werden, die als Ester des Glycerins in den meisten Fetten und fetten Oelen enthalten sind.

Von mehrbasischen Säuren seien genannt:

Die Oxalsäure $\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix}$; sie findet sich in vielen Pflanzen, namentlich als Kaliumsalz, in Oxalis- und Rumexarten; das Calciumsalz kommt häufig in Pflanzenzellen vor; es bildet auch den Hauptbestandteil mancher Blasensteine. Künstlich entsteht Oxalsäure aus vielen Kohlenstoffverbindungen durch Oxydation mit Salpetersäure oder Schmelzen mit Kali. Die Darstellung geschah früher aus Oxalisarten, dann später durch Oxydation von Zucker mit Salpetersäure. Gegenwärtig schmilzt man Cellulose in Gestalt von Sägespähnen mit einem Gemisch von Kali und Natron in eisernen Pfannen bei 200—220°, laugt die braune Schmelze mit Wasser aus und kocht mit Kalk, wodurch die Oxalsäure als unlösliches Kalksalz abgeschieden und aus diesem durch Behandeln mit Schwefelsäure gewonnen wird:

$$\underset{\text{Oxalsaurer Kalk}}{\begin{matrix} COO \\ | \\ COO \end{matrix}\!\!>Ca} + H^{2}SO = \underset{\text{Oxalsäure}}{\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix}} + \underset{\text{Gyps}}{CaSO^{4}}.$$

Die Oxalsäure bildet durchsichtige Krystalle. Als zweibasische Säure bildet sie zwei Reihen von Salzen, saure, wie $\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOK \end{matrix}$, und neutrale, wie $\begin{matrix} COOK \\ | \\ COOK \end{matrix}$; das erstere ist das schwer lösliche „Kleesalz“, das sich in Oxalis- und Rumexarten findet.

Löst man Oxalsäure in absolutem Alkohol, so entsteht ihr Diäthylester $\begin{array}{l} COOC^2H^5 \\ | \\ COOC^2H^5 \end{array}$, eine aromatisch riechende Flüssigkeit.

Malonsäure $H^2C{<}^{COOH}_{COOH}$ findet sich im Absatz der Vakuumpfannen der Rübenzuckerfabriken; künstlich entsteht sie leicht aus Cyanessigsäure (s. o.):

$$CH^2CNCOOH + 2H^2O = CH^2{<}^{COOH}_{COOH} + NH^3.$$

Sie bildet grosse Blätter und Tafeln.

Bernsteinsäure $\begin{array}{l} CH^2COOH \\ | \\ CH^2COOH \end{array}$, Aethylendicarbonsäure findet sich im Bernstein, sowie in einigen Braunkohlen, Harzen, Terpentinölen und auch in tierischen Säften; sie entsteht bei der Gährung von Zucker, der Oxydation von Fetten mittels Salpetersäure u. s. w. Entsprechend ihrer Konstitution als Aethylendicarbonsäure kann man sie folgendermassen darstellen:

$$\begin{array}{l} CH^2|\overline{Br \quad K}|CN \\ | \qquad + \\ CH^2|\underline{Br \quad K}|CN \end{array} = \underset{\text{Aethylencyanür}}{\begin{array}{l} CH^2CN \\ | \\ CH^2CN \end{array}} + 2\,KBr:$$

$$\begin{array}{l} CH^2CN \\ | \\ CH^2CN \end{array} + 4\,H^2O = \underset{\text{Bernsteinsäure}}{\begin{array}{l} CH^2COOH \\ | \\ CH^2COOH \end{array}} + 2\,NH^3.$$

Sie krystallisiert in monoklinen Prismen oder Tafeln und besitzt einen schwach sauren, unangenehmen Geruch. Sie schmilzt bei 180° und destilliert bei 235°, wobei sie unter Wasserabgabe in ihr Anhydrid übergeht:

$$\begin{array}{l} CH^2COO|\overline{H}| \\ | \qquad\quad | \\ CH^2CO|\underline{OH}| \end{array} = \underset{\text{Bernsteinsäureanhydrid}}{\begin{array}{l} CH^2CO\diagdown \\ | \qquad\quad\; >O \\ CH^2CO\diagup \end{array}} + H^2O.$$

Durch den galvanischen Strom wird Bersteinsäure zerlegt nach der Gleichung:

$$C^2H^4(COOH)^2 = C^2H^4 + 2CO^2 + H^2.$$

Ersetzt man in einer der CH^2-Gruppen ein Wasserstoffatom durch (OH), so erhält man die

Oxybernsteinsäure oder Aepfelsäure $\begin{array}{l} CH(OH)COOH \\ | \\ CH^2COOH \end{array}$,

welche sich in freiem Zustande oder in Form von Salzen in vielen Pflanzensäften, so in unreifen Aepfeln und Weintrauben, in den Vogelbeeren u. s. w. findet. Künstlich erhält man sie aus Brombernsteinsäure:

$$\begin{array}{l} CHBrCOOH \\ | \\ CH^2COOH \end{array} + AgOH = \begin{array}{l} CH(OH)COOH \\ | \\ CH^2COOH \end{array} + AgBr.$$

Die Aepfelsäure bildet zerfliessliche Krystalle. Beim Behandeln mit Jodwasserstoff nimmt sie Wasserstoff auf und geht unter Wasserabspaltung in Bernsteinsäure über:

$$\underset{\text{Aepfelsäure}}{\begin{array}{l} CH(OH)COOH \\ | \\ CH^2COOH \end{array}} + H^2 = \underset{\text{Bernsteinsäure}}{\begin{array}{l} CH^2COOH \\ | \\ CH^2COOH \end{array}} + H^2O.$$

Die Aepfelsäure existiert in drei Formen, welche sich durch ihr optisches Verhalten unterscheiden; die eine lenkt die Ebene des polarisierten Lichtstrahls nach rechts, die zweite nach links ab, während die dritte optisch inaktiv ist.

Ersetzt man in einer CH^2-Gruppe der Bernsteinsäure ein Wasserstoffatom durch den Ammoniakrest NH^2, so erhält man die

Amidobernsteinsäure oder Asparaginsäure $\begin{array}{l} CH(NH^2)COOH \\ \\ CH^2COOH \end{array}$, welche sich in der Runkelrübenmelasse findet und als Spaltungsprodukt von Eiweisskörpern bei verschiedenen Reaktionen erhalten wird. Tritt an Stelle eines Hydroxyls (OH) einer Carboxyl-(COOH)-Gruppe ein NH^2, so entsteht das

Amidobernsteinsäureamid, das Asparagin $\begin{array}{l} CH(NH^2)COOH \\ | \\ CH^2CONH^2 \end{array}$, welches in vielen Pflanzen, namentlich deren Keimen, wie Spargel, Runkelrüben, Erbsen u. a. vorkommt.

Werden in die Bernsteinsäure zwei (OH)-Gruppen eingeführt, so erhält man die

Dioxybernsteinsäure oder Weinsäure $\begin{array}{l} CH(OH)COOH \\ | \\ CH(OH)COOH \end{array}$, von welcher vier Modifikationen bekannt sind, die sich durch ihr optisches Verhalten unterscheiden:

1. Die Traubensäure findet sich zuweilen in geringer Menge im Traubensafte; sie entsteht durch Oxydation von Mannit und Dulcit mittels Salpetersäure. Stellt man aus ihr das Natriumammoniumsalz $\begin{array}{l} CH(OH)COONa \\ | \\ CH(OH)COONH^4 \end{array}$ dar und lässt dieses unterhalb $+28^0$ krystallisieren, so erhält man zwei verschiedenartig ausgebildete Krystallsorten, von denen die einen das Spiegelbild der andern darstellen. Sucht man die beiden Sorten heraus und stellt daraus wieder Weinsäure her, so zeigt sich, dass die einen Krystalle eine Säure geben, welche die Polarisationsebene nach rechts, die andern eine solche, welche sie nach links dreht.

Die erstere ist die

2. Rechtsweinsäure oder gewöhnliche Weinsäure, die im Pflanzenreiche sehr verbreitet ist und namentlich sich im Traubensafte findet.

Die andere ist die

3. Linksweinsäure.

Die vierte Weinsäure ist die Mesoweinsäure, welche, wie die Traubensäure, optisch inaktiv ist, sich aber nicht direkt in optisch aktive Formen spalten lässt. Sie entsteht durch Oxydation von Sorbin und Erythrit, sowie durch Behandeln von Dibrombernsteinsäure mit feuchtem Silberoxyd:

$$\begin{array}{l} CHBrCOOH \\ | \\ CHBrCOOH \end{array} + \begin{array}{l} AgOH \\ \\ AgOH \end{array} = \begin{array}{l} CH(OH)COOH \\ | \\ CH(OH(COOH \end{array} + 2\,AgBr.$$

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure gehen alle Weinsäuren zuerst in Aepfelsäure, dann in Bernsteinsäure über; hierbei giebt die aktive Weinsäure aktive Aepfelsäure, die inaktive oder Mesoweinsäure inaktive Aepfelsäure; die Bernsteinsäure ist, gleichviel ob aus aktiver oder inaktiver Weinsäure hergestellt, stets ohne Einfluss auf den polarisierten Lichtstrahl.

Wie sich vom Aethylen die Bernsteinsäure ableitet, so leitet sich vom Aethyliden die

Isobernsteinsäure oder Aethylidendicarbonsäure $CH^3CH{<}\begin{array}{l}COOH\\COOH\end{array}$ ab, und es geht aus ihr auch eine Isoäpfelsäure hervor.

Schliesslich sei noch die

Citronensäure $C^3H^4(OH){\begin{array}{l}\diagup COOH\\ - COOH\\ \diagdown COOH\end{array}}$ erwähnt, welche sich im freien Zustande in den Runkelrüben, Citronen, Johannisbeeren, Preisselbeeren und andern sauren Früchten findet. Man gewinnt sie im grossen aus dem Citronensafte. Sie bildet grosse rhombische Prismen. Charakteristisch für sie ist, dass sie — im Gegensatze zur Weinsäure — ein Kalksalz bildet, welches in der Hitze in Wasser schwerer löslich ist als in der Kälte, so dass sich eine damit in der Kälte gesättigte Lösung beim Kochen trübt.

VIII. Vorlesung.

In einer der ersten Vorlesungen haben Sie das Produkt der vollständigen Verbrennung des Kohlenstoffs, das Kohlendioxyd oder Kohlensäureanhydrid CO^2 in seinen verschiedenen Aggregatzuständsn kennen gelernt. Dem Anhydrid liegt naturgemäss ein Hydrat zu Grunde, welches durch Wasseraufnahme aus dem Anhydrid entsteht:

$$CO^2 + H^2O = H^2CO^3.$$

Dieses Hydrat, die Kohlensäure, ist in freiem Zustande nicht bekannt, wohl aber seine Salze und Ester, aus welchen die Formel H^2CO^3 sich ergiebt. Man kennt saure Salze und Ester, wie:

$$KHCO^3; \quad NaHCO^3; \quad (CH^3)HCO^3; \quad (C^2H^5)HCO^3$$

oder anders geschrieben

$$CO{<}^{OH}_{OK}; \quad CO{<}^{OH}_{ONa}; \quad CO{<}^{OH}_{OCH^3}; \quad CO{<}^{OH}_{OC^2H^5};$$

und neutrale Salze und Ester

$$K^2CO^3; \quad Na^2CO^3; \quad (CH^3)^2CO^3; \quad (C^2H^5)^2CO^3$$

oder in andrer Schreibart

$$CO{<}^{OK}_{OK}; \quad CO{<}^{ONa}_{ONa}; \quad CO{<}^{OCH^3}_{OCH^3}; \quad CO{<}^{OC^2H^5}_{OC^2H^5}.$$

Aus der Existenz und der Zusammensetzung dieser Verbindungen folgt, dass es ein Hydrat des Kohlendioxyds geben muss und dass dasselbe eine zweibasische Säure ist. Als solche ist sie im stande, alle Verbindungen zu bilden, welche bei zweibasischen Säuren überhaupt möglich sind. So bildet sie ein Säurechlorid $CO{<}^{Cl}_{Cl}$ Phosgen, welches durch direkte

Vereinigung von Kohlenoxyd CO und Chlor im Sonnenlichte erhalten wird und deshalb auch Chlorkohlenoxyd heisst.

Die Hydroxylgruppen lassen sich successive durch den Ammoniakrest ersetzen, wodurch man erhält:

$$CO{<}^{OH}_{NH^2} \quad \text{und} \quad CO{<}^{NH^2}_{NH^2}.$$

Carbaminsäure — Carbamid oder Harnstoff

Die Carbaminsäure ist in freiem Zustande nicht bekannt, wohl aber Ester derselben, welche den Namen „Urethane“ führen und durch Einwirkung von Ammoniak auf Ester der Kohlensäure entstehen, z. B:

$$CO{<}^{OC^2H^5}_{OC^2H^5} + NH^3 = CO{<}^{OC^2H^5}_{NH^2} + C^2H^5OH.$$

Carbaminsäure-äthylester

Die Urethane sind krystallisierte Substanzen, die als Hypnotica vorübergehend Anwendung gefunden haben, ihrer unsicheren Wirkung wegen aber wieder verlassen sind. Als Euphorin wird Phenylurethan $CO{<}^{NHC^6H^5}_{OC^2H^5}$ gegen Neuralgieen empfohlen.

Beim Erhitzen mit Ammoniak gehen die Urethane in Harnstoff über, z. B.:

$$CO{<}^{NH^2}_{OC^2H^5} + NH^3 = CO{<}^{NH^2}_{NH^2} + C^2H^5OH.$$

Der Harnstoff wurde 1773 im Harn entdeckt und zuerst 1828 von Wöhler künstlich dargestellt. Er findet sich in verschiedenen Säften des tierischen Organismus, namentlich im Harn der Säugetiere, der Vögel und einiger Reptilien. Künstlich entsteht er auf sehr verschiedene Weise: Bei dem Verdunsten einer Lösung von cyansaurem Ammonium, wobei eine Atomumlagerung stattfindet; aus

$$CO{=}N{-}NH^4 \text{ wird } CO{<}^{NH^2}_{NH^2}.$$

Diese Darstellungsmethode ist die Wöhlers, die vorzugsweise dadurch berühmt geworden ist, dass sie die Mög-

lichkeit zeigte, Stoffwechselprodukte des Organismus künstlich ausserhalb des Organismus darzustellen; sie war der erste Schritt zur Beseitigung der „Lebenskraft“, ohne welche man sich das Entstehen solcher Produkte des lebenden Organismus nicht denken konnte; sie zog, wie Liebig sich poetisch ausdrückte, wie das Morgenrot eines neuen herrlichen Tages herauf.

Seitdem hat man Harnstoff auf verschiedene andere Weise darstellen gelernt, so durch Einwirkung von Ammoniak auf Phosgen:

$$CO<^{Cl}_{Cl} + {NH^2H \atop NH^2H} = CO<^{NH^2}_{NH^2} + 2\,HCl$$

oder, wie wir bereits sahen, aus Ammoniak und Kohlensäure, aus Carbaminsäureester u. s. f.

Der Harnstoff krystallisiert in langen, rhombischen Prismen und besitzt einen kühlenden, dem Salpeter ähnlichen Geschmack.

Beim Erhitzen mit Wasser über 100°, sowie beim Kochen mit Alkalien und Säuren zersetzt sich der Harnstoff in seine Komponenten:

$$CO<^{NH^2}_{NH^2} + H^2O = CO^2 + 2\,NH^3.$$

Die Wasserstoffatome der Ammoniakreste im Harnstoff können in gewöhnlicher Weise durch Kohlenwasserstoffreste ersetzt werden, wodurch man „zusammengesetzte“ Harnstoffe erhält, wie:

$$CO<^{NHC^2H^5}_{NH^2}; \quad CO<^{NHCH^3}_{NHC^2H^5}; \quad CO<^{N(C^2H^5)^2}_{N(C^2H^5)^2}.$$

Aethylharnstoff — Methyläthylharnstoff — Tetraäthylharnstoff

Diese substituierten Harnstoffe sind wiederum Hypnotica und wiederum wirken diejenigen am besten, deren substituierende Gruppe ein tertiäres Kohlenstoffatom enthält. Als Schlafmittel geeignet ist der tertiäre Amylharnstoff

$CO<^{NHC \equiv (CH^3)(CH^3)(C^2H^5)}_{NH^2}$, der einen nachhaltigeren Schlaf als das

Amylenhydrat (s. o.) hervorruft. Letzteres hat allerdings den Vorzug, dass es schon nach ca. 15 Minuten und plötzlich wirkt, während der Harnstoff erst nach 30—45 Minuten und zwar allmählich seine hypnotischen Eigenschaften zur Geltung bringt.

Ersetzt man das Sauerstoffatom im Harnstoff durch das gleichwertige Schwefelatom, so erhält man Thioharnstoff $CS{<}^{NH^2}_{NH^2}$, der in derselben Weise wie der Harnstoff reagiert.

Tritt in das Harnstoffmolekül an Stelle des Sauerstoffs die zweiwertige „Imid"-Gruppe NH (d. i. NH^3—2 H), so erhält man Guanidin $NH{=}C{<}^{NH^2}_{NH^2}$, welches derselben Substitutionen fähig ist, wie der Harnstoff selbst. Von den dadurch entstehenden Produkten sind vorzugsweise interessant das

Kreatin $HN{=}C{<}^{NH^2}_{N(CH^3)-CH^2COOH}$ und das

Kreatinin $HN{=}C{<}^{NH\text{———}CO}_{N(CH^3)-CH^2}$ (CO und CH^2 verbunden);

ersteres findet sich vorzugsweise im Muskelsafte; letzteres fast stets im Harn und entsteht leicht, wenn man eine wässerige Lösung von Kreatin, besonders bei Gegenwart von Säuren, eindampft.

In naher Beziehung zum Harnstoff steht die Harnsäure $C^5H^4N^4O^3$, welcher die Konstitution

```
     NH—C—NH
    /   ||    \
CO<     ||     >CO
    \   C—NH  /
     \  |
      NH—CO
```

zukommt.

Dieselbe findet sich im Muskelsafte, Blut und Harn namentlich der Karnivoren, ferner in den Exkrementen der Vögel, Schlangen und Insekten. Beim Stehen von Harn an der Luft scheidet sich Harnsäure aus; in krankhaften Zuständen findet eine solche Ausscheidung auch im Organismus statt.

Künstlich ist die Harnsäure durch Erhitzen von Glykokoll mit Harnstoff auf 200—230° erhalten worden.

Am leichtesten gewinnt man Harnsäure aus Guano und aus Schlangenexkrementen. Man kocht die letzteren, welche das Ammoniumsalz der Harnsäure enthalten, mit verdünnter Kalilauge, bis die Ammoniakentwickelung aufhört, filtriert die heisse Lösung und giesst das Filtrat in heisse Salzsäure.

Die Harnsäure bildet kleine Krystallschuppen; sie zerfällt beim Erhitzen in Ammoniak, Kohlendioxyd, Harnstoff und Cyanursäure, d. i. eine trimolekulare Cyansäure $(HCNO)^3$.

Dampft man Harnsäure mit etwas Ammoniak zur Trockne ein, so hinterbleibt ein gelber Rückstand, der durch Ammoniak purpurrot, durch Kali- und Natronlauge violett gefärbt wird; es entstehen dabei Salze der in freiem Zustande nicht bekannten Purpursäure $C^8H^5N^5O^6$, deren Ammoniumsalz als „Murexid" Anwendung als Farbstoff findet.

In naher Beziehung zur Harnsäure stehen Guanin, Xanthin, Hypoxanthin und Carnin, welche ebenfalls als Produkte des regressiven Stoffwechsels im Organismus vorkommen. Xanthin und Hypoxanthin finden sich auch im Theeextrakt. Ihnen sehr ähnlich sind die Pflanzenstoffe Theobromin und Kaffeïn, wie aus folgenden Formeln hervorgeht:

```
HN—C══N\               (CH3)N—C=N\
|   |    >CO                 |   |   >CO
OC  C—NH/      ;             OC  C—N<         ;
|   ||                       |   ||   \CH3
HN—CH                        HN—C
  Xanthin                     Theobromin

          (CH3)N—C=N\
               |   |   >CO
               OC  C—N<        .
               |   ||   \CH3
          (CH3)N—C
               Kaffeïn
```

Unter den Kohlenstoffverbindungen findet sich eine Reihe von basisch reagierenden Körpern, welche als organische Basen bezeichnet werden. Sie enthalten alle Stickstoff und müssen als Derivate des Ammoniaks NH^3 aufgefasst werden, wodurch ihr basischer Charakter erklärt wird. Das Molekül

Ammoniak NH^3 enthält drei H-Atome, welche nacheinander durch Kohlenwasserstoffreste ersetzt werden können, wodurch primäre, sekundäre und tertiäre Amine entstehen.

$$N\begin{cases}CH^3\\H\\H\end{cases};\qquad N\begin{cases}CH^3\\CH^3\\H\end{cases};\qquad N\begin{cases}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{cases}.$$

Monomethylamin — Dimethylamin — Trimethylamin

Des weiteren existieren Verbindungen, welche den Ammoniumsalzen und dem hypothetischen Ammoniumhydroxyd entsprechen:

$$NH^4Cl \text{ entspricht } N(CH^3)^4Cl$$
$$NH^4(OH) \quad „ \quad N(CH^3)^4OH$$

Man erhält diese Verbindungen am besten durch Einwirkung von Ammoniak auf Jodalkyle:

$$CH^3J + NH^3 = CH^3NH^2 . HJ;$$
Jodwasserstoffsaures Monomethylamin

$$2\,CH^3J + NH^3 = (CH^3)^2NHHJ + HJ;$$
Jodwasserstoffsaures Dimethylamin

$$3\,CH^3J + NH^3 = (CH^3)^3N . HJ + 2\,HJ;$$
Jodwasserstoffsaures Trimethylamin

$$(CH^3)^3N + CH^3J = (CH^3)^4NJ.$$
Tetramethylammonium-jodid

Es entstehen bei dieser Reaktion zu gleicher Zeit alle vier Verbindungen, welche dann durch besondere Verfahren getrennt werden.

Die Amine verhalten sich dem Ammoniak sehr ähnlich; die niedrigen Glieder der Reihe sind in Wasser sehr leicht lösliche Gase, von ammoniakalischem Geruch, die sich vom Ammoniak durch ihre Brennbarkeit unterscheiden. Die höheren Glieder der Aminreihe sind in Wasser lösliche Flüssigkeiten.

Mit den Säuren verbinden sich die Amine — wie das Ammoniak — direkt zu Salzen wie $CH^3(NH^2)HCl$ u. s. w.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Amine gegen

salpetrige Säure HNO^2. Die primären gehen in Alkohole über, z. B.:

$$CH^3NH^2 + NO.OH = \underset{\text{Methylalkohol}}{CH^3OH} + N^2 + H^2O.$$

Die sekundären Amine bilden „Nitrosoverbindungen" wie

$$(CH^3)^2NH + NOOH = (CH^3)^2NNO + H^2O,$$

während die tertiären Amine unverändert bleiben oder Zersetzungen erleiden.

Aehnlich den einwertigen Kohlenwasserstoffresten vermögen auch die zweiwertigen durch Ersatz von je zwei Wasserstoffatomen in zwei Molekülen Ammoniak primäre, sekundäre und tertiäre Diamine zu bilden; es findet hier dasselbe Verhältnis statt, wie wir es bei Besprechung der ein- und zweiwertigen Alkohole kennen gelernt haben:

$$\underset{\text{Aethylenalkohol}}{C^2H^4<^{OH}_{OH}}; \qquad \underset{\text{Aethylendiamin}}{C^2H^4<^{NH^2}_{NH^2}}.$$

Indem zwei weitere Wasserstoffatome durch ein C^2H^4 ersetzt werden, erhält man

$$\underset{\text{Diäthylendiamin}}{C^2H^4<^{NH}_{NH}>C^2H^4};$$

schliesslich wird durch Ersatz der letzten beiden Ammoniak-Wasserstoffatome Triäthylendiamin $N \begin{cases} C^2H^4 \\ C^2H^4 \\ C^2H^4 \end{cases} N$ gebildet.

Diese Verbindungen entstehen durch Erhitzen von Aethylenbromid mit Ammoniak oder auch durch Reduktion von Cyanverbindungen mit Natrium und absolutem Alkohol.

Von interessanten Verbindungen dieser Reihe ist zunächst hervorzuheben das

Diäthylendiamin $C^2H^4<^{NH}_{NH}>C^2H^4 = \begin{matrix} CH^2.NH.CH^2 \\ | \qquad\quad | \\ CH^2.NH.CH^2 \end{matrix}$,

das als „Spermin" einige Zeit die Gemüter in freudige und

erwartungsvolle Spannung versetzt hat und als Piperazin als Harnsäure lösendes Mittel bei Gicht etc. Verwendung gefunden hat.

Das Tetramethylendiamin $\begin{array}{l} CH^2.CH^2.NH^2 \\ | \\ CH^2.CH^2.NH^2 \end{array}$, welches entsteht aus Aethylencyanid und nascierendem Wasserstoff:

$$\underset{\text{Aethylenbromid}}{\begin{array}{l} CH^2Br \\ | \\ CH^2Br \end{array}} + \begin{array}{l} KCN \\ \\ KCN \end{array} = \underset{\text{Aethylencyanid}}{\begin{array}{l} CH^2CN \\ | \\ CH^2CN \end{array}} + 2KBr.$$

$$\begin{array}{l} CH^2CN \\ | \\ CH^2CN \end{array} + 4H^2 = \begin{array}{l} CH^2.CH^2.NH^2 \\ | \\ CH^2.CH^2.NH^2 \end{array}.$$

Es ist identisch mit dem aus Fäulnisprodukten gewonnenen Putrescin und bildet eine eigentümlich riechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die in der Kälte erstarrt.

Pentamethylendiamin $H^2C{<}\begin{array}{l} CH^2CH^2NH^2 \\ CH^2CH^2NH^2 \end{array}$ wird, wie das vorige, aus Trimethylencyanid erhalten:

$$H^2C{<}\begin{array}{l} CH^2CN \\ CH^2CN \end{array} + 4H^2 = H^2C{<}\begin{array}{l} CH^2.CH^2.NH^2 \\ CH^2.CH^2.NH^2 \end{array}.$$

Es ist identisch mit dem „Kadaverin“ aus Leichen. Mit ihm isomer ist das bei der Fäulnis von Fleisch und Fisch entstehende Neuridin.

Ueberlässt man Gemische von Methylenoxyd C^2H^4O mit Ammoniak oder Aminbasen sich selbst, so tritt eine Verbindung beider ein; der interessanteste Körper, den man auf diese Weise erhalten kann, wird gewonnen durch Erwärmen von Aethylenoxyd mit Trimethylamin in wässeriger Lösung; es ist das Cholin, Oxyäthyltrimethylammoniumhydroxyd

$$H^4C^2{<}\begin{array}{l} OH \\ N(CH^3)^3OH \end{array};$$

dasselbe wurde zuerst in der Galle aufgefunden und deshalb Cholin oder Bilineurin genannt. Es ist im Tierorganismus sehr verbreitet, namentlich im Hirn und Eidotter, in welchem

letzteren es als Lecithin, einer Verbindung von Cholin mit Glycerinphosphorsäure und Fettsäuren, enthalten ist. Es findet sich auch im Hopfen und ist daher im Bier enthalten; ferner entsteht es aus Sinapin, dem Alkaloid aus Sinapis alba, durch Kochen mit Alkalien, weshalb es auch den Namen Sinkalin führt.

Das Cholin ist ein schwierig krystallisierender, zerfliesslicher Körper.

Durch Fäulnis und durch Kochen mit Barytwasser entsteht aus Cholin das sehr giftige Neurin, das auch bei der Fäulnis von Eiweisskörpern und namentlich in Leichen sich bildet.

Es giebt in der Natur eine grosse Anzahl wichtiger Verbindungen, welche den Namen „Kohlenhydrate“ führen und zwar deshalb, weil sie einmal Kohlenstoff; und Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnisse enthalten, in welchem diese Elemente Wasser bilden, also im Verhältnisse 2:1. Diese Kohlenhydrate umfassen die Zuckerarten, die Stärke, Cellulose u. s. w. Man unterscheidet im wesentlichen drei Gruppen: 1. Die Monosaccharide oder Monosen wie Dextrose, Lävulose, Fruktose; 2. die Disaccharide oder Biosen $C^{12}H^{22}O^{11}$, wie Saccharose (Rohrzucker), Laktose (Milchzucker), Maltose (Malzzucker), und 3. die Polysaccharide $(C^6H^{10}O^5)^n$. wie Stärke, Dextrin und Cellulose.

Der Charakter eines Zuckers ist durch seine Struktur bestimmt; die Monosen stellen Kombinationen von Alkoholen mit Aldehyden oder Ketonen dar, die man mit dem Namen Aldehydalkohol —CH(OH).CHO und Ketonalkohol —CH^2(OH).CO belegen kann; unter diesem Gesichtspunkte unterscheidet man Aldosen und Ketosen und bezeichnet die einzelnen Glieder nach der Zahl der Sauerstoffatome als Triosen (mit 3O), Tetrosen, Pentosen, Hexosen, Heptosen, Oktosen, Nonosen u. s. w.

Das chemische Verhalten dieser Körper ist denn auch das der Alkohole und der Aldehyde bezw. Ketone. Der Alkoholcharakter derselben zeigt sich in der gewöhnlichen Weise: sie bilden mit Säuren Ester — die sich in vielen Pflanzen finden und „Glykoside“ genannt werden —; sie ersetzen den Wasserstoff der Hydroxylgruppen leicht durch Metalle u. s. w.

Der Aldehydcharakter zeigt sich in der grossen Reduktionsfähigkeit von Salzlösungen edler Metalle (Silberlösung in der Kälte); sehr charakteristisch ist das Verhalten zu Kupferoxydlösungen (Fehlingsche Lösung), aus welchen sie rotes Kupferoxydul Cu^2O fällen, eine Reaktion, welche zu ihrer quantitativen Bestimmung (Zucker im Harn) dient.

Ferner zeigt sich der Aldehydcharakter dadurch, dass bei der Oxydation Monocarbonsäuren entstehen.

Als Aldehyde und Ketone gehen sie bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Alkohole über; addieren sie Cyanwasserstoff und verbinden sie sich mit Phenylhydrazin und zwar mit einem Molekül desselben zu Hydrazonen $C^6H^{12}O^5(N.NHC^6H^5)$ und mit zwei Molekülen zu Osazonen $C^6H^{10}O^4(NNHC^6H^5)^2$.

Die erste zuckerähnliche Substanz wurde durch Kondensation von Trioxymethylen mit Kalkwasser erhalten; E. Fischer erkannte dieselbe als ein Gemenge mehrerer Glykosen.

Die niedrigste Monose ist die Triose; als solche kann die Glycerose $C^3H^6O^3$ betrachtet werden.

Eine Tetrose ist die vom Erythrit sich ableitende Erythrose $C^4H^8O^4$.

Pentosen sind Arabinose, Xylose und Ribose $C^5H^{10}O^5$.

Die Hexosen oder Glucosen sind die Aldehyd- und Ketonderivate der sechswertigen Alkohole; sie finden sich vielfach in Pflanzen. Dazu haben wir zu zählen:

Die Mannose $C^6H^{12}O^6$ ist der Aldehyd des Mannits.

Glukose $C^6H^{12}O^6$ ist wahrscheinlich der Aldehyd des Sorbits.

Mannose und Glukose existieren in je drei Formen, in rechts drehender (+), links drehender (—) und optisch inaktiver Modifikation. Die Rechtsglukose ist der Traubenzucker, die Dextrose, die sich in vielen süssen Früchten, im Honig, im diabetischen Harn findet; sie wird fabrikmässig durch Einwirkung von Säuren auf Stärke (Stärkezucker) hergestellt.

Fruktose $C^6H^{12}O^6$ ist die Ketonverbindung des Mannits; sie existiert ebenfalls in +, — und inaktiver Form. Die

d-Fruktose ist die Lävulose oder der Fruchtzucker, der in den meisten süssen Früchten vorkommt.

Die Hexosen entstehen durch hydrolytische Spaltung von Di- und Polysacchariden (s. u.) beim Kochen mit verdünnten Säuren und durch Fermente.

Künstlich sind Mannose und Fruktose durch Oxydation von Mannit erhalten worden.

Allgemeiner ist die Bildung der Glukosen durch Reduktion ihrer Monocarbonsäuren mittelst Natriumamalgams in saurer Lösung.

Direkt synthetisch sind verschiedene Hexosen durch Kondensation von Formaldehyd HCHO, von Akroleïn C^3H^4O und Glycerinaldehyd $C^3H^6O^3$ erhalten worden, z. B.:

$$6\,HCHO = \underset{\text{Formose}}{C^6H^{12}O^6}; \quad 2\,C^3H^6O^3 = \underset{\text{Acrose}}{C^6H^{12}O^6} \quad \text{u. s. w.}$$

Diese Verfahren haben ihre Krönung in der vollständigen Synthese von Trauben- und Fruchtzucker gefunden.

Charakteristisch für die Hexosen ist ihre Fähigkeit, durch Einwirkung von Spross- und Spaltpilzen Gärungen zu unterliegen, welche man je nach der Natur der dabei auftretenden Reaktionsprodukte als alkoholische, saure, schleimige etc. Gärung bezeichnet.

IX. Vorlesung.

Die Glieder der zweiten Gruppe der Zuckerarten bestehen aus zwei Molekülen der Monosen und werden daher auch Biosen oder Disaccharide genannt. Die bis jetzt bekannten Repräsentanten dieser Gruppe leiten sich sämtlich von den Hexosen ab und haben die empirische Zusammensetzung $C^{12}H^{22}O^{11}$; sie zerfallen unter Aufnahme von Wasser in zwei Moleküle der Hexosen:

$$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O = 2C^6H^{12}O^6.$$

Ihrer Konstitution nach stellen die Disaccharide esterartige Anhydride der Hexosen dar, indem die Bindung entweder durch die Alkohol- oder die Aldehydgruppe vermittelt wird. Im ersteren Falle bleibt der Aldehydcharakter erhalten, so dass diese Zuckerarten, ganz wie Aldehyde, Fehlingsche Lösung reduzieren, Osazone bilden und durch Oxydation in einbasische Säuren übergehen. Zu dieser Gruppe gehören der Milchzucker oder die Laktose und der Malzzucker oder die Maltose.

Im andern Falle geht der Aldehydcharakter verloren, die Aldehydreaktionen treten nicht mehr ein; das ist der Fall bei der Saccharose, dem Rohrzucker. Dementsprechend vermag derselbe mit Hefe nicht direkt zu vergären, während Maltose und Laktose, wenn auch schwierig, direkt vergärbar sind.

Der Rohrzucker, die Saccharose $C^{12}H^{22}O^{11}$, findet sich im Safte vieler Pflanzen; in grösseren Mengen im Zuckerrohre, der Runkelrübe, dem Zuckerahorn, aus denen er auch gewonnen wird. Er krystallisiert in grossen, monoklinen Prismen, ist in Wasser leicht, in Alkohol dagegen nur schwierig löslich. Mit Kalk, Baryt, Strontian bildet er in der Hitze beständige Salze, die zur Gewinnung des Zuckers aus der

Melasse, d. h. der nicht mehr zur Krystallisation zu bringenden Mutterlauge, dienen. Die wässerige Lösung des Rohrzuckers lenkt die Ebene des polarisierten Lichtstrahls nach rechts ab und zwar ist der Drehungswinkel proportional der Konzentration der Lösung und der Länge der Flüssigkeitsschicht; diese Eigenschaft benutzt man zur Bestimmung des Zuckergehaltes von Lösungen, Sirupen, Zuckersäften u. s. w.

Der Rohrzucker schmilzt bei 160° und erstarrt beim Erkalten zu einer amorphen, glasigen Masse (Gerstenzucker), die nach einiger Zeit wieder krystallinisch und undurchsichtig wird. Bei 190—200° verwandelt sich der Rohrzucker in eine braune, nicht mehr krystallisationsfähige Masse, Caramel, deren wässerige Lösung als Zuckercouleur zum Färben von Likören etc. dient.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren, wie beim Erhitzen mit Kohlensäure unter Druck wird der Rohrzucker gespalten in Dextrose (d-Glukose) und Lävulose (d-Fruktose), welches Gemisch Invertzucker heisst:

$$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O = \underbrace{\underset{\text{Dextrose}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Lävulose}}{C^6H^{12}O^6}}_{\text{Invertzucker}}.$$

Den Prozess der Spaltung bezeichnet man als Inversion oder Invertieren.

Der Milchzucker, die Laktose, ist bisher nur im Tierreiche aufgefunden worden; er findet sich in der Milch der Säugetiere, in der Amniosflüssigkeit der Kühe und in einigen pathologischen Sekreten. Gewonnen wird die Laktose aus den Molken, d. i. der von Kaseïn und Fett befreiten Milch. Dieselben werden zur Krystallisation eingedampft, und der ausgeschiedene Milchzucker durch wiederholtes Umkrystallisieren gereinigt.

Die Maltose entsteht bei der Einwirkung von Malzdiastase, sowie verdünnter Säure auf Stärke und von Fermenten (Diastase, Speichel, Pankreas) auf Glykogen. Sie krystallisiert in feinen Nadeln und ist dem Traubenzucker sehr ähnlich.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird sie völlig in d-Glukose (Traubenzucker) übergeführt.

Trisaccharide sind die Raffinose und die Melicitose. Erstere $C^{18}H^{32}O^{16} + 5H^2O$, auch Melitriose genannt, findet sich in grösserer Menge in der australischen Manna (von Eucalyptusarten), im Baumwollsamenmehl und in kleinen Quantitäten in den Runkelrüben; sie häuft sich daher in der Melasse an. Die Raffinose krystallisiert in Nadeln und hat ein sehr grosses optisches Drehungsvermögen. Sie reduziert nicht Fehlingsche Lösung, vergärt aber leicht mit Hefe.

Die Melicitose $C^{18}H^{32}O^{16} + 2H^2O$ findet sich im Safte von Pinus Larix und in der persischen Manna, ist dem Rohrzucker sehr ähnlich, aber weniger süss und von stärkerem Drehungsvermögen.

Die Polysaccharide haben wahrscheinlich alle ein vielfaches Molekulargewicht von $C^6H^{10}O^5$; sie unterscheiden sich von den Hexosen mehr als die Di- und Trisaccharide. Sie sind meist amorph und entbehren auch der meisten chemischen Charaktere der Hexosen. Beim Kochen mit verdünnten Säuren oder bei Einwirkung von Fermenten werden alle in die sie zusammensetzenden Hexosen gespalten. Die alkoholische Natur der Polysaccharide äussert sich in der Fähigkeit, Acetylderivate und Salpetersäureester zu bilden.

Stärke, Amylum $(C^6H^{10}O^5)^n$, findet sich in vielen Pflanzenzellen in Form mikroskopischer runder oder länglicher Körner von sehr verschiedener Grösse. Lufttrockene Stärke enthält ca. 10—12% Wasser; alles Wasser lässt sich nur durch Trocknen bei 100° entfernen, bei darauf folgendem Lagern an der Luft zieht die Stärke die Feuchtigkeit wieder an. Die Stärkekörner sind in kaltem Wasser und Alkohol unlöslich; beim Erhitzen mit Wasser quellen sie bei ca. 50° auf, platzen, lösen sich teilweise und bilden eine schleimige, filtrierbare Lösung, den „Stärkekleister“, welcher die Polarisationsebene nach rechts ablenkt. Charakteristisch für Stärke ist die intensive Blaufärbung durch geringe Mengen Jod; dieselbe verschwindet beim Erhitzen, kehrt aber beim Abkühlen wieder.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird die Stärke gespalten und zwar entstehen Dextrine und weiter d-Glukose (Dextrose, Traubenzucker). Beim Erhitzen auf 160—200° verwandelt sie sich in Dextrin; durch Einwirkung von Malzdiastase entstehen Maltose und Dextrine.

Andre Stärkearten sind das Paramylon, das sich in weissen Körnern in Euglena viridis, einer Infusorienart, findet; Lichenin in Cetraria islandica (isländisch Moos) und andern Flechten; Inulin in Inula Helenium, Cichorium intybus u. a.; Glykogen in der Leber der Säugetiere.

Gummiarten $(C^6H^{10}O^5)^n$ finden sich im Pflanzenreiche sehr verbreitet; sie geben mit kaltem Wasser klebende Flüssigkeiten. Hierhin zu rechnen ist das

Dextrin, welches aus Stärke durch Erhitzen für sich — „Röstdextrin" — oder mit verdünnten Säuren — „Säuredextrin" — gewonnen wird. Es entstehen dabei mehrere Dextrine wohl von verschiedenem Molekulargewicht und wahrscheinlich verschiedener Konstitution.

Die Dextrine sind optisch aktiv, sie drehen die Polarisationsebene nach rechts; sie reduzieren Fehlingsche Lösung, auch beim Erhitzen, nicht und sind nicht direkt gärungsfähig; bei Gegenwart von Diastase werden sie aber durch Hefe vergoren, indem sie durch das Ferment in Maltose, bezw. d-Glukose umgewandelt werden.

Die Cellulose $(C^6H^{10}O^5)^n$ dürfte ein noch grösseres Molekül als die Stärke haben. Sie bildet den Hauptbestandteil der Zellenwände aller Pflanzen und zeigt eine organisierte Struktur. Zur Gewinnung von reiner Cellulose digeriert man Pflanzenfasern, am besten Baumwolle, nacheinander mit Kalilauge, verdünnter Salzsäure, Wasser, Alkohol, Aether, wodurch die inkrustierenden Substanzen gelöst werden. Das schwedische Filtrierpapier besteht aus fast reiner Cellulose.

Die Cellulose für das gewöhnliche Papier wird aus Holz hergestellt, welchem die inkrustierenden Bestandteile, namentlich das Lignin, durch Natronlauge, Calciumbisulfit oder schwefliger Säure entzogen werden; je nach der Bereitungs-

methode unterscheidet man dann „Natroncellulose“ und „Sulfitcellulose“.

In den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, wird Cellulose von Kupferoxydammoniak (Schweizers Reagens) aufgenommen und aus dieser Lösung durch Säuren wieder abgeschieden.

Taucht man ungeleimtes (Filtrier-)Papier kurze Zeit in Schwefelsäure, die mit 1/2 Volumen Wasser verdünnt ist, so erhält man nach dem Auswaschen mit Wasser Pergamentpapier.

Behandelt man die Cellulose mit Salpetersäure, so bilden sich Salpetersäureester derselben, „Nitrocellulosen“, zu welchen auch die Schiessbaumwolle gehört. Zu ihrer Herstellung taucht man reine Baumwolle drei bis zehn Minuten lang in ein kaltes Gemisch von 1 Teil Salpetersäure und 2—3 Teilen Schwefelsäure und wäscht dann sorgfältig mit Wasser. Sie explodiert in geschlossenen Räumen sehr heftig, in offenen brennt sie gefahrlos ab.

Taucht man Baumwolle längere Zeit in ein warmes Gemenge von 20 Teilen gepulvertem Salpeter und 30 Teilen konzentrierter Schwefelsäure, so erhält man „lösliche Schiessbaumwolle“ oder „lösliches Pyroxylin“, das sich in einem Gemisch von Aether mit wenig Alkohol zu „Collodium“ auflöst. —

Bei Gelegenheit der Besprechung der Glykosen lernten wir esterartige Verbindungen kennen, welche den Namen „Glykoside“ führen. Es sind das in den Pflanzen vorkommende Verbindungen, welche sämtlich die Eigenschaft gemeinsam haben, durch Alkalien oder Säuren gespalten zu werden, wobei das eine Spaltungsprodukt stets Dextrose ist.

Dieselbe Spaltung tritt auch unter dem Einfluss von Fermenten ein, die meist in der Pflanze selbst enthalten sind. Es gehören zu diesen Fermenten z. B. die Diastase der gekeimten Gerste, das Lab des Kälbermagens, das Emulsin der bitteren Mandeln, das Myrosin des schwarzen Senfs etc. Die Fermente sind stickstoffhaltige, organische Stoffe, die den

Eiweisskörpern nahestehen; bei der von ihnen hervorgerufenen Spaltung der Glykoside (und ebenso der Kohlenhydrate) gehen sie scheinbar ganz intakt hervor, so dass über die Art ihrer Wirkung nichts erkannt ist.

Einige interessantere und allgemeiner bekannte Glykoside gestatten Sie mir, Ihnen vorzuführen. Zunächst ist das in den bitteren Mandeln enthaltene

Amygdalin $C^{20}H^{27}NO^{11}$ zu nennen. Rührt man zerstossene, bittere Mandeln mit Wasser an, so bemerkt man einen intensiven Blausäuregeruch; derselbe verdankt seine Entstehung der Einwirkung des gleichfalls in den Mandeln enthaltenen Fermentes Emulsin auf das Amygdalin, welches dadurch im Sinne folgender Gleichung zersetzt wird:

$$\underset{\text{Amygdalin}}{C^{20}H^{27}NO^{11}} + 2H^2O = 2\underset{\text{Dextrose}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Blausäure}}{HCN} + \underset{\substack{\text{Benzaldehyd} \\ \text{(Bittermandelöl)}}}{C^6H^5COH}.$$

Ein anderes Glykosid, welches für Sie lebhaftes Interesse hat, ist das

Salicin $C^{13}H^{18}O^7$, welches in der Weidenrinde, sowie in manchen Pappelarten vorkommt und kleine, bitter schmeckende Krystalle darstellt. Dasselbe zerfällt unter fermentativem Einfluss in Dextrose und Saligenin, d. i. Salicylalkohol, der durch Oxydation in Salicylsäure übergeht:

$$C^{13}H^{18}O^7 + H^2O = C^6H^{12}O^6 + \underset{\text{Saligenin}}{C^6H^4{<}^{OH}_{CH^2OH}}.$$

Das Coniferin $C^{16}H^{22}O^8 + 2H^2O$ findet sich im Kambialsafte der Koniferen; es wird durch Fermente in Dextrose und Koniferylalkohol, der dann durch Oxydation in Vanillin übergeht, gespalten:

$$C^{16}H^{22}O^8 + H^2O = C^6H^{12}O^6 + \underset{\text{Coniferylalkohol}}{C^{10}H^{12}O^3}.$$

Die Myronsäure ist als Kaliumsalz in den Samen des schwarzen Senfs enthalten; neben derselben findet sich das Ferment Myrosin. Beim Anrühren der zerstossenen Samen mit Wasser tritt die Reaktion ein, durch welche das myron-

saure Kalium in Senföl, Dextrose und saures Kaliumsulfat gespalten wird.

Erwähnt seien noch das Phloridzin, das Digitalin, das Convolvulin, das Arbutin und das Saponin, die alle ähnliche Spaltungen erleiden wie die besprochenen Glykoside. —

Sämtliche Verbindungen, welche wir bisher besprochen haben, leiteten sich in einfacher Weise vom Methan ab; wir hingen ein C-Atom nach dem andern an, so dass wir offene Ketten von beliebiger Länge konstruieren konnten, in welchen immer endständige und mittlere C-Atome zu unterscheiden waren.

Es gibt aber eine grosse Anzahl von Körpern, die sich aus lauter gleichartigen Gliedern zusammensetzen, die ein fest gefügtes Ganzes bilden, aus welchem man einzelne Glieder nicht abtrennen kann, ohne den ganzen Körper zu zerstören. In solchen Substanzen nehmen wir geschlossene Ketten an, die man am einfachsten konstruieren kann, indem man sich die beiden endständigen C-Atome einer offenen Kette untereinander gebunden denkt.

Solche geschlossene Ketten sind z. B.

$$H^2C\left\langle\begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{matrix}\right. = C^3H^6; \qquad \begin{matrix} H^2C-CH^2 \\ |\quad\;\; | \\ H^2C-CH^2 \end{matrix} = C^4H^8;$$

Trimethylen — Tetramethylen

$$H^2C\left\langle\begin{matrix} CH^2-CH^2 \\ \qquad\;\; | \\ CH^2-CH^2 \end{matrix}\right. = C^5H^{10}.$$

Pentamethylen

Die empirischen Formeln C^3H^6, C^4H^8, C^5H^{10} sind dieselben wie die der Aethylenreihe (Propylen C^3H^6, Butylen C^4H^8, Amylen C^5H^{10}); es unterscheiden sich diese „Polymethylenverbindungen“ von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen aber sehr charakteristisch dadurch, dass sie sich nur schwierig mit Halogenen und Halogenwasserstoff verbinden, und dass sie durch Kaliumpermanganat nicht oxydiert werden.

In den obigen geschlossenen Ketten haben wir nur Kohlenstoff- und Wasserstoffatome; es giebt aber auch solche, welche ausser diesen noch andere mehrwertige Elemente, namentlich Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff enthalten. Solche Ketten, die wiederum durch ihre Festigkeit ausgezeichnet sind, nehmen wir an in:

```
HC=CH\          HC=CH\          HC=CH\
|     >O;       |     >S;       |     >NH.
HC=CH/          HC=CH/          HC=CH/
Furfuran        Thiophen        Pyrrol
```

Den analogen Formeln entsprechend zeigen diese drei Stammsubstanzen vieler Abkömmlinge grosse Aehnlichkeit in ihrem Gesamtverhalten wie in speziellen Eigenschaften, und in allen Reaktionen tritt die grosse Festigkeit des Moleküls zu Tage. Trotz der doppelten Bindungen entstehen bei Einwirkung von z. B. Brom keine Additions-, sondern, unter Eliminierung von Wasserstoff, Substitutionsprodukte.

Alle diese Körper bilden natürlich wieder Homologe, indem die mit den C-Atomen verbundenen Wasserstoffatome durch Kohlenwasserstoffreste ersetzt werden können — ganz wie beim Methan.

```
              HC=CH\
Das Furfuran  |     >O  findet sich im Vorlaufe
              HC=CH/
```

des Fichtenholzteers; es ist eine in Wasser unlösliche Substanz von eigentümlichem Geruch; sie siedet bei 32°. Mit Salzsäure reagiert sie sehr heftig unter Bildung einer braunen amorphen Substanz; ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenholzspan wird von Furfurandämpfen grün gefärbt.

```
              HC=CH\
Das Thiophen  |     >S  und seine Homologen finden
              HC=CH/
```

sich im gewöhnlichen, nicht völlig gereinigten Steinkohlenteeröl und sind daher in den käuflichen Benzolkohlenwasserstoffen enthalten, aus denen sie durch wiederholtes Ausschütteln mit Schwefelsäure entfernt werden können. Das Thiophen zeigt die sogen. „Indopheninreaktion“ d. h. es wird beim

Mischen mit wenig Isatin und konzentrierter Schwefelsäure intensiv dunkelblau gefärbt.

Das Thiophen entsteht synthetisch auf verschiedene Weise reichlich bei der Destillation eines Gemenges von Bernsteinsäureanhydrid und Schwefelphosphor:

$$\begin{matrix} H^2C-CO \\ | \\ H^2C-CO \end{matrix}\!\!>O + P^2S^3 = \begin{matrix} HC=CH \\ | \\ HC=CH \end{matrix}\!\!>S + \text{ u. a.}$$

Bernsteinsäureanhydrid

Thiophen ist eine farblose, nach Benzol riechende Flüssigkeit.

Im Stammkerne des Pyrrols $\begin{matrix} HC=CH \\ | \\ HC=CH \end{matrix}\!\!>NH$ ist eine Kette von vier Kohlenstoffatomen durch Stickstoff geschlossen, welcher seine dritte Valenz an Wasserstoff gebunden hat; infolge dessen besitzt das Pyrrol, allerdings schwachen, Basencharakter; es löst sich in Säuren, mit denen es freilich keine Salze bildet, durch die es vielmehr verharzt wird.

Das Pyrrol ist zuerst im Steinkohlen- und im Knochenteer aufgefunden worden und verdankt seinen Namen der Eigenschaft, einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenholzspan rot zu färben; künstlich lässt es sich auf verschiedenem Wege darstellen, z. B. aus Succinimid:

$$\begin{matrix} H^2C-CO \\ | \\ H^2C-CO \end{matrix}\!\!>NH + H^2 = \begin{matrix} HC=CH \\ | \\ HC=CH \end{matrix}\!\!>NH + 2\,H^2O.$$

Das Pyrrol ist eine chloroformähnlich riechende Flüssigkeit, die bei 131⁰ siedet und sich an der Luft bräunt.

Lässt man auf Pyrrol Natrium und Alkohol einwirken, so werden durch den sich entwickelnden nascierenden Wasserstoff die doppelten Bindungen gelöst, und es entsteht Pyrrolidin:

$$\begin{matrix} HC=CH \\ | \\ HC=CH \end{matrix}\!\!>NH + 2\,H^2 = \begin{matrix} H^2C-CH^2 \\ | \\ H^2C-CH^2 \end{matrix}\!\!>NH.$$

Auch das Pyrrol bildet in gewöhnlicher Weise Homologe und viele Abkömmlinge.

X. Vorlesung.

Heute möchte ich Sie mit einer Substanz bekannt machen, welche der Stammkörper aller sogen. aromatischen Verbindungen ist: mit dem Benzol. „Aromatische“ Verbindungen heissen seine Abkömmlinge noch aus jener Zeit, da man von ihrer Natur nicht viel mehr wusste, als dass sie einen aromatischen Geruch oder Geschmack besitzen. Das Benzol selbst hat eine interessante Geschichte. Als nämlich im zweiten Jahrzehnt dieses Jahrhunderts zuerst in London die Strassen und Wohnungen mit Gas beleuchtet wurden, gab es noch keine Gasanstalten, von denen aus durch unterirdische Rohrleitungen das Gas in die Häuser geleitet wurde; vielmehr wurde dasselbe in eiserne Flaschen gepresst, und diese alsdann an die einzelnen Hausleitungen angeschlossen. Das Gas brannte sehr gut, hatte aber die unangenehme Eigenschaft, beim Lagern zu verderben: es brannte nach einiger Zeit nicht mehr. Da hierdurch die Zukunft der neuen Industrie ernstlich in Frage gestellt war, so wandte man sich an Faraday mit der Bitte, die Ursache dieses merkwürdigen Umschlagens festzustellen. Als dieser den Inhalt der verdorbenen Gascylinder untersuchte, fand er in denselben eine farblose Flüssigkeit, die augenscheinlich aus dem komprimierten Gase entstanden war. Dieselbe stellte sich als ein Kohlenwasserstoff heraus von der merkwürdigen Zusammensetzung C^6H^6. Kurze Zeit darauf erhielt Mitscherlich denselben Kohlenwasserstoff aus Benzoësäure und brachte dadurch einiges Licht in das Dunkel, welches den neuen Körper umgab. Derselbe erhielt nun den Namen Benzol; sein näheres Studium ergab ein gänzlich anderes Verhalten, wie man es von den Kohlenwasserstoffen der Fettreihe her kannte.

Das Benzol ist zunächst durch seine grosse Beständigkeit ausgezeichnet, eine Eigenschaft, welche auf ein geschlossenes Ringsystem hindeutet. Man erhält nun Benzol, wenn man Acetylen $HC\equiv CH$ durch glühende Röhren leitet; zu einem Molekül C^6H^6 gehören offenbar drei Moleküle C^2H^2, deren Verkettung wir uns in derselben Weise vorstellen können, wie bei den polymeren Aldehyden; also:

```
         CH                                     CH
        ///                                  1 /  \
   HC///       CH                     HC//6      2\\CH
               |||       liefert        |          ||
   HC\\\       CH                     HC\5       3//CH
        \\\                               \\  4  /
         CH                                  CH
  3 Mol. Acetylen                       1 Mol. Benzol
```

Wegen der Gleichartigkeit oder Gleichwertigkeit aller sechs Kohlenstoffatome kann man so zu der Vorstellung gelangen, dass das Benzol als regelmässiges Sechseck zu betrachten ist, in dessen sechs Ecken die sechs Kohlenstoffatome fixiert sind. Jedes derselben ist mit zwei Affinitäten an das eine benachbarte, mit einer Affinität an das andere benachbarte C-Atom und mit der vierten an ein Wasserstoffatom gebunden.

Die sechs Wasserstoffatome lassen sich durch gleichwertige Elemente oder Gruppen ersetzen, doch ist es für die Natur der entstehenden Verbindung nicht gleichgültig, an welche Stelle die substituierende Gruppe tritt; daher bezeichnet man um einen einfachen Ausdruck zu bekommen, die Ecken des Sechsecks mit den Zahlen 1—6.

Ersetzen wir ein Wasserstoffatom des „Benzolkerns“ durch ein anderes Element oder eine einwertige Gruppe, so ist es gleichgültig, an welcher Stelle die Substitution vor sich geht; die entstehende Verbindung muss stets dieselbe sein, weil ja das Benzol ein völlig symmetrisches Molekül darstellt.

Treten aber zwei Substituenten ein, so erhalten wir drei Isomere, nämlich:

```
      Br                  Br                  Br
      C                   C                   C
HC⁶  ¹  ²CBr        HC⁶  ¹  ²CH         HC⁶  ¹  ²CH
HC⁵  ⁴  ³CH         HC⁵  ⁴  ³CBr        HC⁵  ⁴  ³CH
      C                   C                   C
      H                   H                   Br
```

Man bezeichnet dieselben als 1, 2 oder Ortho- (o), 1, 3 oder Meta- (m) und 1, 4 oder Para- (p) Verbindungen.

Werden im Benzolmolekül drei Wasserstoffatome durch andere Elemente oder Gruppen ersetzt, so hat man zwei Fälle zu unterscheiden; einmal können die Gruppen gleich, dann können sie verschieden sein. Im ersten Falle erhalten wir wiederum drei Isomere:

```
       C(NO2)                 C(NO2)                     C(NO2)
HC⁶    ¹    ²C(NO2)    HC⁶    ¹    ²CH            HC⁶    ¹    ²CH
HC⁵    ⁴    ³C(NO2)    HC⁵    ⁴    ³C(NO2)   (NO2)C⁵    ⁴    ³C(NO2)
       C                      C                          C
       H                    (NO2)                        H
```

Die erste dieser Verbindungen enthält die substituierende Gruppe NO^2 in der „benachbarten" Stellung 1, 2, 3; sie wird dadurch bezeichnet, dass man vor ihren Namen v (vicinale) setzt, also v-Trinitrobenzol; die zweite 1, 3, 4 ist unsymmetrisch, vor ihren Namen setzt man a, also a-Trinitrobenzol; die dritte endlich 1, 3, 5 ist die symmetrische Form, die durch ein s vor dem Namen gekennzeichnet wird: s-Trinitrobenzol.

Sind die substituierenden Gruppen verschieden, so ersieht man leicht, dass die Zahl der möglichen isomeren Verbindungen grösser ist; sie ist nach den gewöhnlichen Regeln der Kombination festzustellen.

Bei Eintritt von vier Substituenten ist die Zahl der Isomeren natürlich noch grösser.

Bei fünf gleichen Substituenten ist dann wieder nur ein Fall möglich.

Das Benzol und seine Homologen werden aus dem Steinkohlenteer gewonnen; es sind meist farblose, flüchtige Flüssigkeiten, die, in Wasser unlöslich, von Alkohol und Aether leicht aufgenommen werden; einige wenige, welche nur Methylgruppen als Substituenten enthalten, sind bei gewöhnlicher Temperatur fest.

Die homologen Benzole lassen sich leicht aus dem Benzol herstellen; zu dem Zwecke stellt man aus Benzol und Chlor bezw. Brom oder Jod, Chlor-, Brom-, Jodbenzol dar, mischt dieses mit Halogenalkyl und fügt dieser Mischung Natrium hinzu, z. B.:

$$\underset{\text{Chlorbenzol}}{C^6H^5Cl} + CH^3J + 2\,Na = \underset{\text{Methylbenzol oder Toluol}}{C^6H^5 . CH^3} + NaJ + NaCl;$$

$$\underset{\text{Brombenzol}}{C^6H^5Br} + C^2H^5J + 2\,Na = \underset{\text{Aethylbenzol}}{C^6H^5C^2H^5} + NaJ + NaBr;$$

$$C^6H^5J + C^6H^5J + 2\,Na = \underset{\text{Phenylbenzol oder Diphenyl}}{C^6H^5\text{-}C^6H^5} + 2\,NaJ.$$

Eine andere wichtige Methode besteht darin, Gemische von Halogenalkyl und Benzol mit Aluminiumchlorid zu behandeln, z. B.:

$$C^6H^6 + CH^3Cl = C^6H^5 . CH^3 + HCl;$$

$$C^6H^6 + 2\,CH^3Cl = \underset{\text{Dimethylbenzol oder Xylol}}{C^6H^4(CH^3)^2} + 2\,HCl \text{ etc.}$$

Es gelingt auf diese Weise, sämtliche Wasserstoffatome des Benzols durch Kohlenwasserstoffreste, z. B. CH^3, zu ersetzen:

$$C^6H^6 + 6\,CH^3Cl = \underset{\text{Hexamethylbenzol}}{C(CH^3)^6} + 6\,HCl.$$

Schliesslich liefern alle „aromatischen“ Säuren beim Glühen mit Kalk Benzol oder Homologe desselben, z. B.:

$$\underset{\text{Benzoësäure}}{C^6H^5COOH} + CaO = C^6H^6 + CaCO^3;$$

$$C^6H^4<^{COOH}_{COOH} + 2\,CaO = C^6H^6 + 2\,CaCO^3;$$

$$C^6H^4<^{CH^3}_{COOH} + CaO = C^6H^5(CH^3) + CaCO^3 \text{ u. s. w.}$$

Das Benzol und seine Homologen unterscheiden sich durch einige Reaktionen scharf von den Kohlenwasserstoffen der Fettreihe.

Alle Benzolkohlenwasserstoffe lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung von Sulfonsäuren auf, z. B.:

$$C^6H^6 + H^2SO^4 = \underset{\text{Benzolsulfonsäure}}{C^6H^5 . HSO^3} + H^2O.$$

Diese Sulfonsäuren sind krystallinische Verbindungen, welche beim Erhitzen mit Wasser oder Säuren die Sulfogruppe abspalten und durch Wasserstoff ersetzen, z. B.:

$$C^6H^5HSO^3 + H^2O = C^6H^6 + H^2SO^4;$$

$$C^6H^4<^{CH^3}_{HSO^3} + H^2O = C^6H^5CH^3 + H^2SO^4 \text{ u. s. f.}$$

Eine sehr interessante Umsetzung erfahren die Sulfosäuren beim Schmelzen mit kaustischem Kali; da tauschen sie nämlich die Sulfogruppe gegen Hydroxyl aus, z. B.:

$$C^6H^5HSO^3 + KOH = KHSO^3 + \underset{\text{Phenol}}{C^6H^5OH};$$

es entstehen Phenole; bei Anwendung substituierter Sulfosäuren entstehen natürlich auch substituierte Phenole, z. B.:

$$C^6H^4<^{CH^3}_{HSO^3} + KOH = KHSO^3 + \underset{\text{Methylphenol oder Kresol}}{C^6H^4<^{OH}_{CH^3}};$$

$$C^6H^4<^{C^3H^7}_{HSO^3} + KOH = KHSO^3 + \underset{\text{Propylphenol}}{C^6H^4<^{C^3H^7}_{OH}}.$$

Das Phenol, die „Carbolsäure“, wird technisch aus dem Steinkohlenteer gewonnen; es ist eine krystallisierte Substanz, die sich an der Luft rötet.

Alle Benzolkohlenwasserstoffe lösen sich ferner in rauchender Salpetersäure unter Bildung von Nitrokohlenwasserstoffen, z. B.:

$$C^6H^6 + HNO^3 = \underset{\text{Nitrobenzol}}{C^6H^5NO^2} + H^2O;$$

$$C^6H^5CH^3 + HNO^3 = \underset{\text{Nitrotoluol}}{C^6H^4<^{NO^2}_{CH^3}} + H^2O \text{ u. s. w.}$$

Unter geeigneten Bedingungen treten 2, 3, 4 etc. Nitrogruppen in den Kohlenwasserstoff ein unter Bildung von:

$$\underset{\text{Dinitrobenzol}}{C^6H^4(NO^2)^2}; \quad \underset{\text{Trinitrobenzol}}{C^6H^3(NO^2)^3}; \quad \underset{\text{Tetranitrobenzol}}{C^6H^2(NO^2)^4} \text{ etc.}$$

Diese Nitrokörper sind gelb, flüssig oder fest, und in Wasser meist schwer löslich. Das erste Glied $C^6H^5NO^2$ Nitrobenzol hat einen ausgesprochenen Geruch nach bitteren Mandeln und führt daher auch den Namen „künstliches Bittermandelöl". Es wird vielfach zum Parfümieren von Seifen verwendet.

Werden die Nitroverbindungen mit nascierendem Wasserstoff behandelt, also der Einwirkung von Zinn und Salzsäure, Eisen und Salzsäure etc. unterworfen, so gehen sie in Amidoverbindungen, in Aniline über, z. B.:

$$C^6H^5NO^2 + 3H^2 = \underset{\text{Anilin oder Amidobenzol oder Phenylamin}}{C^6H^5NH^2} + 2H^2O.$$

Sind mehrere NO^2-Gruppen vorhanden, so werden sie nacheinander reduziert, z. B.:

$$\underset{\text{Dinitrobenzol}}{C^6H^4<^{NO^2}_{NO^2}} + 3H^2 = \underset{\text{Nitroanilin}}{C^6H^4<^{NH^2}_{NO^2}} + 2H^2O;$$

$$C^6H^4<^{NH^2}_{NO^2} + 3H^2 = \underset{\text{Diamidobenzol oder Phenylendiamin}}{C^6H^4<^{NH^2}_{NH^2}} + 2H^2O.$$

Aus der Nomenklatur der Aniline geht bereits hervor, dass man dieselben einmal herleiten kann von Benzol, in welchem ein-, zwei oder mehr Wasserstoffatome durch NH^2-

Gruppen ersetzt sind (Amidobenzol, Diamidobenzol etc.); dann kann man sie aber auch als Ammoniak auffassen, in welchem ein oder mehrere Wasserstoffatome durch den Benzolrest C^6H^5, Phenyl, ersetzt sind: $NH^2C^6H^5$ Phenylamin; $NH(C^6H^5)^2$ Diphenylamin; $N(C^6H^5)^3$ Triphenylamin.

Endlich können die Ammoniakwasserstoffe auch durch verschiedene Kohlenwasserstoffreste ersetzt werden, wodurch man gemischte Aniline erhält, wie:

$C^6H^5NHCH^3$; Methylanilin $C^6H^5NHC^2H^5$; Aethylanilin $C^6H^5N(CH^3)^2$; Dimethylanilin

$C^6H^5N(C^2H^5)^2$. Diäthylanilin

Die Aniline sind organische Basen, welche gleich dem Ammoniak und den Aminen mit Säuren Salze bilden, aus denen sie durch Alkalien wieder abgeschieden werden.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Phenylamine gegen salpetrige Säure: die primären, in denen ein Ammoniakwasserstoff durch Phenyl ersetzt ist, wie Anilin $C^6H^5NH^2$, gehen beim Behandeln mit salpetriger Säure in Phenole über, z. B.:

$$C^6H^5NH^2 + HNO^2 = C^6H^5OH + N^2 + H^2O.$$

Die sekundären Phenylamine, welche die NH-Gruppe enthalten, wie $C^6H^5NHC^6H^5$ und $C^6H^5NHCH^3$, bilden Nitrosoverbindungen:

$$(C^6H^5)^2NH + HNO^2 = (C^6H^5)^2N.NO + H^2O;$$
Nitrosodiphenylamin

$$(C^6H^5).NHCH^3 + HNO^2 = C^6H^5N.(NO)CH^3 + H^2O.$$
Nitrosomethylanilin

Die tertiären Phenylamine endlich bilden auch Nitrosoverbindungen, doch ersetzt die eintretende Nitrosogruppe NO nicht ein Ammoniakwasserstoff-, sondern ein Benzolwasserstoffatom:

$$C^6H^5N(CH^3)^2 + HNO^2 = C^6H^4(NO)N(CH^3)^2 + H^2O.$$
Dimethylanilin — Nitrosodimethylanilin

Das wichtigste primäre Amin ist das

Anilin $C^6H^5NH^2$, welches in normaler Weise Homologe bildet wie:

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CH^3 \\ NH^2 \end{matrix}; \quad C^6H^3 \begin{matrix} / CH^3 \\ - CH^3 \\ \backslash NH^2 \end{matrix}; \quad C^6H^4 < \begin{matrix} C^2H^5 \\ NH^2 \end{matrix} \text{ u. s. w.,}$$

Toluidine — Xylidine

die nach den früher aufgestellten Regeln in mehreren Isomeren existieren.

Das Anilin ist im Jahre 1826 von Unverdorben durch trockene Destillation von Indigo erhalten worden; im Steinkohlenteeröl ist es 1834 von Runge aufgefunden und durch Reduktion von Nitrobenzol 1841 von Zinin dargestellt worden.

Anilin entsteht bei der trockenen Destillation vieler stickstoffhaltiger organischer Substanzen, so der Steinkohlen, der Knochen, des Indigo. Technisch gewonnen wird es ausschliesslich durch Reduktion von Nitrobenzol mit Eisen und Salzsäure; das Reaktionsprodukt wird zur Bindung der Salzsäure mit Kalk versetzt und das Anilin mit überhitzten Wasserdämpfen abgetrieben.

Anilin ist eine farblose, ölige Flüssigkeit vom Siedepunkt 183°, die in ganz reinem Zustande in der Kälte erstarrt und dann bei —8° schmilzt; es ist in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich, färbt sich beim Stehen an der Luft braun und verharzt.

Wird Anilin mit Eisessig gekocht, so entsteht

Acetanilid $C^6H^5NH(CH^3CO)$, welches als Antifebrin gegen Fieber und Muskelschmerzen aller Art angewendet wird; es ist jedoch nicht frei von störenden Nebenwirkungen, namentlich tritt, offenbar infolge Abspaltung von Anilin im Organismus, häufiger Cyanose ein.

Substituierte Acetanilide sind mehrfach zu wertvollen Arzneimitteln geworden, die namentlich bei Neuralgien sich bewährt haben. So das methylierte Acetanilid, das Exalgin $C^6H^5N < \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3CO \end{matrix}$; das oxyäthylierte Acetanilid, Phenacetin

$C^6H^4<^{OC^2H^5}_{NH.CH^3CO}$. Zur Darstellung des letzteren geht man z. B. vom p-Nitrophenol $C^6H^4<^{NO^2(^1)}_{OH(^4)}$ aus, führt dasselbe in p-Amidophenol, p-Phenitidin, $C^6H^4<^{OH}_{NH^2}$ und dieses durch Aethylieren und Kochen mit Eisessig in Phenacetin über. Dasselbe krystallisiert in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 135°, ist in Wasser schwer löslich, fast geschmacklos und erkennbar an einer intensiven Rotfärbung, welche das durch vorsichtiges Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure daraus abgespaltene Amidophenol mit Chromsäurelösung giebt.

Nahe Verwandte des Phenacetins sind das Methacetin, d. i. oxymethyliertes Acetanilid $C^6H^4<^{OCH^3}_{NH.CH^3CO}$; das Phenokoll, d. i. Glykokoll-p-Phenetidin $C^6H^4<^{OC^2H^5}_{NH.COCH^2(NH^2)}$ und das Analgen, ein Chinolinderivat $N.C^9H^5<^{OC^2H^5}_{NH.COC^6H^5}$.

Das Anilin ist ferner die Stammsubstanz einer Unzahl von Farbstoffen, von denen manche zur Identifizierung von Bakterien und so für die Diagnose von Infektionskrankheiten von unschätzbarem Werte sind.

Das Anilin neigt ausserordentlich leicht zur Farbenbildung; lassen Sie ein Salz desselben, z. B. das Chlorhydrat $C^6H^5NH^2.HCl$ an der Luft liegen, so färbt es sich ziemlich schnell rosa, grün, blau; versetzen Sie die Lösung von Anilin mit Chlorkalk, so wird sie purpurviolett; fügen Sie etwas Schwefelammonium und dann Chlorkalklösung hinzu, so erhalten Sie eine rosenrote Färbung. Fügt man zu Anilin konzentrierte Schwefelsäure und eine Spur Kaliumbichromat, so entsteht eine anfangs rote, später intensiv blaue Lösung. Alle diese Farbenreaktionen sind durch Oxydation des Anilins hervorgerufen.

Die Anilinfarben haben meist eine ziemlich komplizierte Zusammensetzung; eine der einfachsten, von welcher sich wieder viele kompliziertere ableiten, ist das Fuchsin, welches

man durch Erhitzen des sog. Anilinöls, eines Gemenges von Anilin mit o- und p-Toluidin, mit Sublimat, Arsensäure, Nitrobenzol etc., darstellt. Das Fuchsin ist das salzsaure, schwefelsaure oder essigsaure Salz einer im freien Zustande nicht bekannten Base, des Rosanilins,

$$\mathrm{C^{20}H^{21}N^{3}O} = \begin{matrix}\mathrm{H^2NC^6H^4} \\ \mathrm{H^2NC^6H^4}\end{matrix} > \mathrm{C} < \begin{matrix}\mathrm{C^6H^3(CH^3)NH^2.} \\ \mathrm{OH}\end{matrix}$$

In dieser Verbindung sehen Sie viele Wasserstoffatome, welche durch andere Gruppen ersetzt werden können, wodurch immer neue Farbstoffe entstehen. So lassen sich z. B. die mit Stickstoff verbundenen H-Atome durch $\mathrm{CH^3}$, $\mathrm{C^2H^5}$ etc. ersetzen, wodurch man das als Antiseptikum empfohlene:

$$\begin{matrix}\mathrm{(CH^3)^2NC^6H^4} \\ \mathrm{(CH^3)^2NC^6H^4}\end{matrix} > \mathrm{C} < \begin{matrix}\mathrm{C^6H^3(CH^3)N(CH^3)^2} \\ \mathrm{OH}\end{matrix}$$

Methylviolett (Pyoktanin)

und das

$$\begin{matrix}\mathrm{(C^2H^5)^2NC^6H^4} \\ \mathrm{(C^2H^5)^2NC^6H^4}\end{matrix} > \mathrm{C} < \begin{matrix}\mathrm{C^6H^3(CH^3)N(C^2H^5)^2} \\ \mathrm{OH}\end{matrix}$$

Aethylviolett

erhält.

Bringt man grössere Gruppen wie $\mathrm{C^6H^5}$ in das Molekül, z. B. durch Erhitzen von Fuchsin mit Anilin, so erhält man blaue Farbstoffe, z. B.:

$$\begin{matrix}\begin{matrix}\mathrm{H} \\ \mathrm{H^5C^6}\end{matrix} > \mathrm{N\,.\,C^6H^4} \\ \begin{matrix}\mathrm{H} \\ \mathrm{H^5C^6}\end{matrix} > \mathrm{N\,.\,C^6H^4}\end{matrix} > \mathrm{C} < \begin{matrix}\mathrm{C^6H^3(CH^3)N} < \begin{matrix}\mathrm{H} \\ \mathrm{C^6H^5.}\end{matrix} \\ \mathrm{Cl}\end{matrix}$$

Anilinblau

Eine andre Klasse von Farbstoffen ist schwefelhaltig; Glieder derselben erhält man z. B. durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Diamine (z. B. p-Phenylendiamin $\mathrm{C^6H^4} < \begin{matrix}\mathrm{NH^2[1]} \\ \mathrm{NH^2[4]}\end{matrix}$) und Oxydation mit Eisenchlorid. Als Beispiel für die Konstitution solcher Farbstoffe möge die des Methylenblaus dienen:

$$\mathrm{HN} < \begin{matrix}\mathrm{C^6H^3} \\ \mathrm{C^6H^3}\end{matrix} \begin{matrix}< \mathrm{N(CH^3)^2} \\ > \mathrm{S} < \\ < \mathrm{N(CH^3)^2}\end{matrix} .$$

Das Methylenblau hat als Antimalarikum, bei Cystitis, Pyelitis, Carcinom, bei Lungen- und Kehlkopfphthisis Anwendung gefunden.

Es giebt noch manche Farbstoffreihen, welche sich vom Anilin und seinen Derivaten ableiten; die Proben mögen aber genügen, um Ihnen zu zeigen, wie die meist leicht einzuleitenden Reaktionen kompliziert verlaufen.

Die einfachst konstituierten Farbstoffe sind gelb; mit der Grösse des Moleküls nimmt die Nüance an Tiefe zu von Rot durch Violett zu Blau, wobei die Natur der in das Molekül eintretenden Gruppen naturgemäss von erheblichem Einflusse ist.

XI. Vorlesung.

Sie wollen sich daran erinnern, dass eine Uebereinstimmung in dem Verhalten der primären Amine der aromatischen und der Fettreihe gegen salpetrige Säure besteht; sie tauschten unter Entwickelung von Stickstoff die NH^2-Gruppe gegen Hydroxyl aus:

$$\underset{\text{Methylamin}}{CH^3NH^2} + HNO^2 = \underset{\text{Methylalkohol}}{CH^3OH} + N^2 + H^2O;$$

$$\underset{\text{Phenylamin}}{C^6H^5NH^2} + HNO^2 = \underset{\text{Phenol}}{C^6H^5OH} + N^2 + H^2O.$$

Die Amine der Fettreihe gehen in Alkohole, die der aromatischen Reihe in Phenole über. Während bei den ersteren die Reaktion ganz spontan verläuft, so dass als einziges fassbares Produkt die Alkohole entstehen, lässt sich der Umsetzungsprozess in der Benzolreihe in zwei Phasen fixieren. Es entstehen in erster Phase Diazoverbindungen, z. B.:

$$\underset{\text{Phenylamin}}{C^6H^5NH^2} + HNO^2 = \underset{\text{Diazobenzol}}{C^6H^5N{=}N\,.\,OH} + H^2O.$$

Das freie Diazobenzol ist nicht bekannt, wohl aber seine Verbindungen mit Säuren:

$$\underset{\text{Diazobenzolchlorid}}{C^6H^5N{=}N\,.\,Cl};\quad \underset{\text{-nitrat}}{C^6H^5N{=}N\,.\,NO^3};\quad \underset{\text{-sulfat}}{C^6H^5N{=}N\,.\,HSO^4}\ \text{etc.}$$

Diese Salze sind meist krystallisierte, farblose Verbindungen, die an der Luft leicht sich braun färben. Sie lösen sich in Wasser leicht, in Alkohol wenig und werden aus letzterer Lösung durch Aether gefällt. Sie sind sehr unbeständig und zersetzen sich beim Erhitzen oder durch Schlag unter heftiger Explosion.

Diese Labilität der Diazoverbindungen bringt aber eine ausserordentliche Reaktionsfähigkeit mit sich; in der Regel verlaufen die Rèaktionen unter lebhafter Stickstoffentwickelung.

Durch Kochen der Diazoverbindungen mit Wasser entstehen Phenole (s. o.), z. B.:

$$C^6H^5N{=}N . Cl + H^2O = \underset{\text{Phenol}}{C^6H^5OH} + N^2 + HCl;$$

$$\underset{\text{Diazotoluolchlorid}}{C^6H^4(CH^3)N{=}NCl} + H^2O = \underset{\text{Kresol}}{C^6H^4(CH^3)(OH)} + N^2 + HCl;$$

$$\underset{\text{Diazoxylolchlorid}}{C^6H^3(CH^3)^2N{=}NCl} + H^2O = \underset{\text{Xylenol}}{C^6H^3(CH^3)^2OH} + N^2 + HCl$$

u. s. f.

Werden die Diazoverbindungen mit Alkohol gekocht, so erhält man Kohlenwasserstoffe:

$$\underset{\text{Diazobenzolsulfat}}{C^6H^5N{=}N . HSO^4} + C^2H^5OH =$$
$$\underset{\text{Benzol}}{C^6H^6} + N^2 + H^2SO^4 + \underset{\text{Aldehyd}}{CH^3CHO};$$

$$\underset{\text{Diazotoluolbromid}}{C^6H^4(CH^3)N{=}NBr} + C^2H^5OH =$$
$$\underset{\text{Toluol}}{C^6H^5(CH^3)} + N^2 + HBr + CH^3CHO.$$

Entsprechende Verbindungen erhält man beim Kochen von Diazoverbindungen mit Chlor-, Brom-, Jodwasserstoffsäure und mit Cyankalium, z. B.:

$$\underset{\text{Diazobenzolchlorid}}{C^6H^5N{=}NCl} + HCl = \underset{\text{Chlorbenzol}}{C^6H^5Cl} + N^2 + HCl;$$

$$\underset{\text{Diazobenzolsulfat}}{C^6H^5N{=}N . HSO^4} + HBr = \underset{\text{Brombenzol}}{C^6H^5Br} + N^2 + H^2SO^4;$$

$$\underset{\text{Diazotoluolnitrat}}{C^6H^4(CH^3)N{=}N . NO^3} + HJ = \underset{\text{Jodtoluol}}{C^6H^4{<}^{J}_{CH^3}} + N^2 + HNO^3;$$

$$\underset{\text{Diazoäthylbenzolbromid}}{C^6H^4(C^2H^5)N{=}NBr} + KCN = \underset{\text{Cyanäthylbenzol}}{C^6H^4{<}^{C^2H^5}_{CN}} + N^2 + KBr;$$

$$C^6H^5N{=}NCl + KCN = \underset{\substack{\text{Cyanbenzol}\\ \text{Benzonitril}}}{C^6H^5CN} + N^2 + KCl.$$

In dem durch die beiden letzten Gleichungen angedeuteten Reaktionsverlaufe erhalten wir als Produkte Verbindungen,

welche die von der Fettreihe her Ihnen wohlbekannte Cyangruppe enthalten. Genau wie dort erhält man aus ihnen auch durch Kochen mit Mineralsäuren oder Alkalien Säuren, z. B.:

$$C^6H^5CN + 2H^2O = C^6H^5COOH + NH^3;$$

Benzonitril oder Cyanbenzol — Benzoësäure

$$C^6H^4 <\begin{matrix} C^2H^5 \\ CN \end{matrix} + 2H^2O = C^6H^4 <\begin{matrix} C^2H^5 \\ COOH \end{matrix} + NH^3.$$

Cyanäthylbenzol — Aethylbenzoësäure

Durch Einwirkung von nascierendem Wasserstoff gewinnen wir wieder Amine, z. B.:

$$C^6H^5CN + 2H^2 = C^6H^5CH^2NH^2.$$

Benzylamin

Dieses Amin erregt unser Interesse, denn die NH^2-Gruppe ersetzt hier nicht ein Wasserstoffatom des Benzols, sondern ein Wasserstoffatom des Methanrestes CH^3. Diese NH^2-Gruppe verhält sich deshalb nicht wie die des Anilins (Phenylamins), sondern wie die des Methylamins, d. h. sie liefert beim Behandeln mit salpetriger Säure nicht eine Diazoverbindung, sondern sofort einen wirklichen Alkohol mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften:

$$C^6H^5CH^2NH^2 + HNO^2 = C^6H^5CH^2OH + N^2 + H^2O.$$

Benzylalkohol

Dieser durch die CH^2OH-Gruppe als primär charakterisierte Alkohol liefert als solcher bei der Oxydation einen Aldehyd und dann eine einbasische Säure:

$$C^6H^5CH^2OH + O = C^6H^5CHO + H^2O;$$

Benzaldehyd (Bittermandelöl)

$$C^6H^5CHO + O = C^6H^5COOH.$$

Benzoësäure

Der Benzylalkohol ist isomer mit dem Methylphenol, dem Kresol, und Sie erkennen aus diesem Beispiele, dass bei den Benzolderivaten eine neue Art von Isomerie eintreten

kann, je nachdem die substituierende Gruppe Wasserstoff des Benzol-„Kernes“ oder der „Seitenkette“ ersetzt. Der dadurch herbeigeführte Konstitutionsunterschied ergiebt sich am klarsten durch einen Blick auf das Sechseckschema:

```
       H                          H
       C                          C
     //  \                      //  \
HC /      \ C . CH³        HC /      \ C . CH² . OH
   |       ||                 |       ||
HC \      / C(OH)          HC \      / CH
     \\  /                      \\  /
       C                          C
       H                          H
```

o-Methylphenol = o-Kresol   Benzylalkohol

Sehr scharf tritt derselbe in die Erscheinung bei der Oxydation solcher Isomerer; dabei geht nämlich jede C-haltige Seitenkette ohne Rücksicht auf die in ihr etwa enthaltenen Elemente oder Gruppen in COOH über, während die „Kernwasserstoff“ ersetzenden Elemente oder Gruppen intakt bleiben. In dem obigen Beispiele geht bei der Oxydation die CH^3- und die CH^2OH-Gruppe in COOH über; wir erhalten zwei verschiedene Säuren:

```
       H                          H
       C                          C
     //  \                      //  \
HC /      \ 1 C . COOH     HC /      \ C . COOH
   |       ||                 |       ||
HC \      / 2 C(OH)        HC \      / CH
     \\  /                      \\  /
       C                          C
       H                          H
```

o-Oxybenzoësäure oder Salicylsäure   Benzoësäure

Genau dieselben Verhältnisse greifen Platz, wenn statt des Hydroxyls andere Elemente oder Gruppen vorhanden sind, z. B.:

$$C^6H^4<^{Cl}_{CH^3} \text{ wird oxydiert zu } C^6H^4<^{Cl}_{COOH};$$

Chlortoluol   Chlorbenzoësäure

aber

$C^6H^5CH^2Cl$ liefert wieder C^6H^5COOH.
Benzylchlorid — Benzoësäure

$C^6H^3 \begin{cases} Br \\ Br \\ CH^3 \end{cases}$ geht bei der Oxydation über in $C^6H^3 \begin{cases} Br \\ Br \\ COOH \end{cases}$;
Dibromtoluol — Dibrombenzoësäure

dagegen

$C^6H^5CHBr^2$ liefert wieder nur C^6H^5COOH u. s. f.
Benzalbromid — Benzoësäure

Enthält das Benzol mehrere Kohlenstoff-Seitenketten, so entstehen bei der Oxydation Di-, Tri- . . . Polycarbonsäuren, z. B.

$C^6H^4 < \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$ geht über in $C^6H^4 < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$.
Xylol — Phtalsäure

Dabei ist es gleichgültig, ob die Seitenkette CH^3 oder ein homologer Kohlenwasserstoffrest wie C^2H^5, C^3H^7, C^4H^9 ... $C^{18}H^{37}$ ist; — jede Seitenkette, welche ein Benzolwasserstoff ersetzt, geht durch Oxydation in ein COOH über. Dadurch besitzen wir ein Mittel, festzustellen, ob z. B. einer Verbindung, deren empirische Formel C^8H^{10} ist, die Konstitution $C^6H^5C^2H^5$ oder $C^6H^4 < \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$ zukommt; im ersteren Falle entsteht bei der Oxydation C^6H^5COOH, im letzteren $C^6H^4 < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$.

Von den Carbonsäuren des Benzols ist von therapeutischer Bedeutung vor allem die Salicylsäure oder Orthooxybenzoësäure $C^6H^4 < \begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix}$ und deren zahlreiche Abkömmlinge.

1875 entdeckte Kolbe die einfache künstliche Darstellung der Salicylsäure aus Phenol und Kohlensäure, welche später von Schmitt durch Anwendung von flüssiger Kohlensäure noch erheblich verbessert wurde. Bald nachdem Kolbe die hervorragenden antiseptischen Eigenschaften der Salicylsäure aufgefunden hatte, fand man, dass sie, und noch mehr das salicylsaure Natron, auch ein Spezifikum gegen Gelenkrheumatismus ist.

1886 kamen die von Nencki und Sahli entdeckten Salole hinzu, welche vorzugsweise als Mittel gegen akuten Gelenkrheumatismus stark verwendet werden.

Das Salol ist Salicylsäure-Phenylester $C^6H^4<^{OH}_{COOC^6H^5}$; man gewinnt es durch Behandeln von salicylsaurem Natron und Phenolnatrium mit Phosphoroxychlorid, wobei im Sinne folgender Gleichung Umsetzung erfolgt:

$$2\,C^6H^4<^{OH}_{COONa} + 2\,C^6H^5ONa + POCl^3 =$$

$$2\,C^6H^4<^{OH}_{COOC^6H^5} + NaPO^3 + 3\,NaCl.$$

Salol — Metaphosphorsaures Natrium

Bei Anwendung von homologen Phenolen erhält man homologe Salole; so sind die Kresalole die Salicylsäure-Kresolester $C^6H^4<^{OH}_{COOC^6H^4(CH^3)}$. Als Betol ist der Salicylsäure-β-Naphtolester $C^6H^4<^{OH}_{COOC^{10}H^7}$ im Handel.

Da die in Wasser fast unlöslichen, geschmacklosen Salole im Organismus durch die Pankreasfermente in Salicylsäure und Phenol zerlegt werden, so erfordert ihre Dosierung Vorsicht. Dieser Umstand hat dazu geführt, nach Salicylsäureabkömmlingen zu forschen, welche bei energischer Wirkung möglichst von Nebenwirkungen frei sind. Als solche sind vorgeschlagen die Dijodsalicylsäure $C^6H^2J^2(OH)COOH$; Dithiosalicylsäure $(S.C^6H^3[OH]COOH)^2$; das Salophen $C^6H^4<^{OH}_{COO}\left(C^6H^4N<^{H}_{CH^3CO}\right)$, ein Salol, welches statt des Phenyls Acetylamidophenyl enthält; das Salokoll, d. i. salicylsaures Phenokoll (s. o.); das Agathin $C^6H^4(OH).CH=N.N(CH^3)C^6H^5$, eine Verbindung von Salicylaldehyd mit Methylphenylhydrazin u. s. w.

Schliesslich möge noch des Antispasmins, eines Gemisches von salicylsaurem Natrium mit Narceïn-Natrium, gedacht

werden, welches gegen Krämpfe, besonders bei Kindern, empfohlen ist.

Kehren wir zu den Diazoverbindungen zurück, so benutzen wir dieselben noch zur Herstellung einer Verbindung, welche wir als wichtiges Reagenz bereits bei den Zuckerarten erwähnt haben: des Phenylhydrazins.

Behandeln wir Diazobenzolchlorid mit nascierendem Wasserstoff, so addiert sich derselbe unter Sprengung der doppelten Bindung:

$$C^6H^5N{=}NCl + 2H^2 \text{ giebt } C^6H^5NH\text{-}NH^2.HCl$$

d. i. salzsaures Phenylhydrazin. Wir können das Hydrazin als Ammoniak NH^3 auffassen, in welchem ein Wasserstoffatom durch den Ammoniakrest NH^2 ersetzt ist; wir gelangen so zu der Formel $H^2N\text{-}NH^2$ (Diamid); ersetzen wir in diesem Hydrazin einen Wasserstoff durch Kohlenwasserstoffreste, so gelangen wir zu substituierten Hydrazinen, z. B. zum $C^6H^5NH\text{-}NH^2$ Phenylhydrazin. Dieses stellt eine farblose, dicke, in der Kälte krystallisierende Flüssigkeit dar. Erhitzt man α-Methylphenylhydrazin $(CH^3)HN\text{-}NHC^6H^5$ mit Acetessigester, so erhält man Antipyrin, d. i. Phenyldimethylpyrazolon:

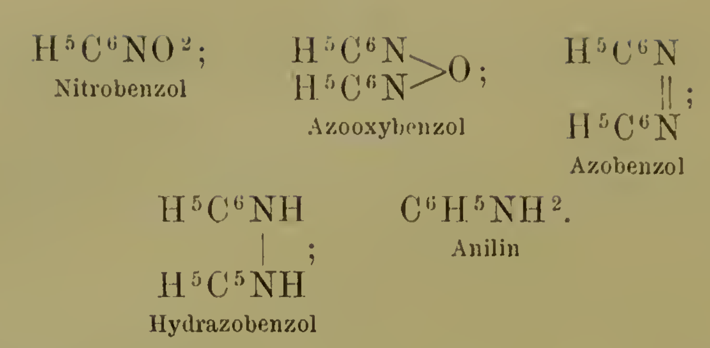
$$CH^3CO\,.\,CH^2COOC^2H^5 + (CH^3)HN\text{-}NHC^6H^5 =$$

$$H^2O + C^2H^5OH + \begin{array}{l} CH^3C{=}CH\,.\,CO \\ \quad\;| \qquad\quad / \\ CH^3{-}N{-}N{-}C^6H^5 \end{array}.$$

Antipyrin

Das Anilin entsteht, wie Sie sich erinnern wollen, durch Einwirkung von Zinn bezw. Eisen und Säure auf Nitrobenzol; verwendet man zu dieser Reaktion nicht saure, sondern alkalische Reduktionsmittel, so erhält man zuerst eine ganze Reihe zwischen dem Nitrobenzol und dem Anilin stehender Produkte und dann erst Anilin. Diese Zwischenprodukte heissen „Azoverbindungen“; dieselben unterscheiden sich von den Diazoverbindungen dadurch, dass mit den beiden Stickstoffatomen, welche sie enthalten, zwei Kohlenwasserstoffreste verbunden sind.

Der Uebergang vom Nitrobenzol zum Anilin gestaltet sich unter den angedeuteten Verhältnissen folgendermassen:



Diese Azoverbindungen sind im Gegensatze zu den Diazoverbindungen sehr beständig, man kann sie chlorieren, bromieren, sulfurieren, nitrieren, kurz, sie gestatten die Vornahme aller Reaktionen wie das Benzol.

Sie stellen feste, meist gelb oder rot gefärbte Körper dar, die, an sich keine Farbstoffe, durch Einführung substituierender Gruppen zu prächtigen Farbstoffen werden, welche als Chrysoïdine, Tropäoline u. s. w. im Handel sind.

Um Ihnen wenigstens eine Gruppe von aromatischen Verbindungen etwas näher zu skizzieren, möchte ich die für Sie besonders interessanten Phenole wählen.

Die Phenole sind sämtlich dadurch charakterisiert, dass sie im Benzolkern Hydroxylgruppen enthalten; je nach der Zahl derselben erhält man einwertige, zweiwertige ... n-wertige Phenole, z. B. $C^6H^5(OH)$; $C^6H^4(OH)^2$; $C^6H^3(OH)^3$ etc. Wie man solche Phenole darstellen kann, haben wir bereits eingehend erörtert, ebenso die technische Gewinnung des Phenols und vieler Homologen aus dem Steinkohlentheer kennen gelernt.

Die Phenole sind Analoga der tertiären Alkohole, besitzen aber einen mehr säureähnlichen Charakter; ihr Hydroxylwasserstoff ist leicht durch Metall ersetzbar; deshalb lösen sich die Phenole in kaustischen Alkalien unter Bildung von Phenylaten, wie C^6H^5ONa Natriumphenylat, die durch Säuren, schon durch Kohlendioxyd, unter Regenerierung von Phenolen zerlegt werden. Erheblich erhöht wird der Säurecharakter durch Eintritt negativer Gruppen, wie NO^2, so dass die Nitrophenole mit jeder mehr eintretenden NO^2-Gruppe immer stärkeren Säurecharakter zeigen:

$C^6H^4(NO^2)(OH)$; Mononitrophenol $C^6H^3(NO^2)^2(OH)$; Dinitrophenol $C^6H^2(NO^2)^3OH$. Trinitrophenol Pikrinsäure

Die Bildung der Nitrophenole erfolgt genau, wie die der Nitrobenzole, durch Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Phenole. Das Trinitrophenol findet Anwendung als Farbstoff, zu Sprengstoffen etc.

Der Alkoholcharakter der Phenole offenbart sich in der Fähigkeit, Ester zu bilden, z. B:

$$C^6H^5OH + CH^3J + KOH = \underset{\text{Phenolmethyläther = Anisol}}{C^6H^5 . O . CH^3} + KJ + H^2O;$$

$$C^6H^5OH + C^2H^5J + KOH = \underset{\text{Phenoläthyläther = Phenetol}}{C^6H^5 . O . C^2H^5} + KJ + H^2O,$$

ferner darin, dass die Phenole das Sauerstoffatom des Hydroxyls beim Behandeln mit Phosphorpentasulfid durch Schwefel ersetzen, wodurch „Thiophenole“ entstehen, z. B.:

$$5C^6H^5OH + P^2S^5 = 5C^6H^5SH + P^2O^5.$$

Durch Einwirkung von Phosphorhalogenen wird in den Phenolen das Hydroxyl durch Halogen ersetzt, und es entstehen Halogenbenzole, z. B.:

$$3C^6H^5(OH) + PCl^3 = \underset{\text{Chlorbenzol}}{3C^6H^5Cl} + \underset{\text{Phosphorige Säure}}{P(OH)^3};$$

$$3C^6H^5(OH) + PBr^3 = 3C^6H^5Br + P(OH)^3 \text{ u. s. f.}$$

In allen Phenolen können ferner sämtliche Substitutionen im Benzolkern vor sich gehen, die wir beim Benzol selbst kennen gelernt haben, wodurch man zu substituierten Phenolen gelangt wie:

$C^6H^4\langle^{Cl}_{OH}$; Monochlorphenol C^6H^3 ⟨Cl, Cl, OH⟩; Dichlorphenol $C^6H^4\langle^{NH^2}_{OH}$; Amidophenol $C^6H^4\langle^{CH^3}_{OH}$; Methylphenol oder Kresol

C^6H^3 ⟨CH^3, CH^3, OH⟩; Dimethylphenol oder Xylenol C^6H^3 ⟨CH^3, C^3H^7, OH⟩ u. s. w. Methylpropylphenol Thymol, Carvol

Das Phenol, die sog. Carbolsäure, C^6H^5OH zeigt einige charakteristische Reaktionen, die man zu ihrer Erken-

nung benutzen kann; seine neutralen Lösungen werden durch Eisenoxydsalze violett gefärbt; durch Brom wird auch in verdünnten Lösungen ein krystallinischer Niederschlag von Tribromphenol hervorgerufen. Das Phenol bildet in reinem Zustande lange, farblose Nadeln, die bei 42° schmelzen und bei 183° sieden. Es besitzt einen charakteristischen, anhaftenden Geruch, schmeckt sehr brennend und ist giftig. Es löst sich in 15 Theilen Wasser von 20° und löst seinerseits einige Prozente Wasser auf. Von Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol etc. wird Phenol sehr leicht gelöst.

Die zweiwertigen Phenole, Dioxybenzole, existieren in drei Isomeren:

$$C^6H^4<^{OH[1]}_{OH[2]};\quad C^6H^4<^{OH[1]}_{OH[3]};\quad C^6H^4<^{OH[1]}_{OH[4]}.$$

Brenzcatechin — Resorcin — Hydrochinon

Das Brenzkatechin oder Ortho-Dioxybenzol wird durch Destillation von Katechin, das im Safte von Mimosa catechu enthalten ist, sowie nach den gewöhnlichen, synthetischen Methoden gewonnen. Es krystallisiert in glänzenden Prismen; seine alkalischen Lösungen erleiden an der Luft rasch Oxydation und nehmen dabei grüne, dann braune, schliesslich schwarze Färbungen an.

Sein Monomethylester ist das Guajakol $C^6H^4<^{OCH^3}_{OH}$, welches im Holzteer sich findet und im Kreosot enthalten ist.

Das Resorcin oder Meta-Dioxybenzol entsteht aus verschiedenen Harzen, wie Asa foetida, Galbanum beim Schmelzen mit Aetzkali. Es krystallisiert in rhombischen Prismen und Tafeln. Beim Schmelzen mit Phtalsäureanhydrid $C^6H^4<^{CO}_{CO}>O$ entsteht Fluoresceïn $C^{20}H^{12}O^5 + H^2O$, ein gelber Farbstoff, dessen Lösungen prachtvoll fluorescieren und diese Fluorescenz auch auf Seide übertragen. Durch Einwirkung von Brom auf Fluoresceïn entsteht sein Tetrabromsubstitutionsprodukt $C^{20}H^8Br^4O^5$, das unter dem Namen „Eosin" als geschätzter Farbstoff bekannt ist.

Das Hydrochinon oder Para-Dioxybenzol entsteht unter anderem aus dem Glykosid Arbutin durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder durch Einwirkung von Emulsin.

Auch die Trioxybenzole müssen in drei isomeren Formen existieren:

1. v-Trioxybenzol, Pyrogallol $C^6H^3 \begin{cases} OH\ (1) \\ OH\ (2) \\ OH\ (3) \end{cases}$ entsteht beim Schmelzen von Hämatoxylin mit Aetzkali, sowie nach synthetischen Methoden. Es ist ausgezeichnet durch seine grosse Absorptionsfähigkeit für Sauerstoff, die es zu einem energischen Reduktionsmittel macht, so dass es aus Quecksilber-, Silber-, Goldsalzen sofort die Metalle ausscheidet. Durch oxydhaltigen Eisenvitriol wird seine Lösung blau, durch Eisenchlorid rot, durch Jod purpurrot gefärbt.

2. s-Trioxybenzol, Phloroglucin $C^6H^3 \begin{cases} OH\ (1) \\ OH\ (3) \\ OH\ (5) \end{cases}$ entsteht aus dem Katechuharze, aus Kino, sowie aus verschiedenen Glykosiden, wie Phloretin, Quercetin, Hesperidin.

3. a-Trioxybenzol, Oxyhydrochinon $C^6H^3 \begin{cases} OH\ (1) \\ OH\ (2) \\ OH\ (4) \end{cases}$ entsteht beim Schmelzen von Hydrochinon mit Aetzkali.

Ebenso giebt es Tetraoxybenzole $C^6H^2(OH)^4$ und Pentaoxybenzol $C^6H(OH)^5$.

Schliesslich erhält man beim Ueberleiten von Kohlenoxyd über erhitztes Kalium das Kaliumsalz des Hexaoxybenzols $C(OH)^6$.

Das Phenol, seine Homologen und viele Abkömmlinge derselben zeigen antiseptische Eigenschaften; zur Zeit sind eine grosse Anzahl solcher Phenolderivate in Gebrauch; zunächst das Phenol selbst, dann die drei isomeren Methylphenole, die Kresole $C^6H^4(CH^3)OH$, sowie die übrigen phenolartigen Bestandteile des Steinkohlenteers.

Ausgedehnte Verwendung finden das Sapocarbol, Kreolin und Lysol. Dieselben bestehen aus den bei ca. 200°

siedenden Fraktionen des Steinkohlenteers, welche, nachdem das Phenol daraus abgeschieden ist, in Harz- oder Fettseifen, bezw. in sulfonierten Teerölen gelöst werden. Das Kreolin giebt mit Wasser eine Emulsion, Sapocarbol und Lysol dagegen klare Lösungen.

Der Uebelstand, dass die genannten Präparate keine konstante Zusammensetzung haben, hat zur Herstellung von Solveol und Solutol geführt; ersteres ist eine neutrale Lösung einer bestimmten Menge Kresol in kresotinsaurem Natrium (37 ccm = 42,4 gr enthalten 10 gr Kresol), ist mit Wasser klar mischbar und dient für chirurgische Zwecke; letzteres ist eine alkalische, stark ätzende Lösung von Kresol in Kresolnatrium (es enthält in 100 ccm 60,4 gr Kresol, davon $^1/_4$ als freies Kresol, $^3/_4$ als Kresolnatrium), die zur Desinfektion von Aborten, Ställen u. s. w. gebraucht wird.

Von mehrwertigen Phenolen findet man Resorcin und Pyrogallol in Gebrauch; da letzteres aber gleichzeitig giftig ist, so empfiehlt man an seiner Statt das Gallacetophenon. Alizaringelb C, $C^6H^2(CH^3CO)(OH)^3$ anzuwenden.

Von Derivaten der Phenole treten uns zunächst einige Sulfosäuren entgegen: Das Aseptol oder die Sozolsäure ist Orthophenolsulfosäure $C^6H^4\!<\!\begin{matrix}HSO^3 & (1)\\ OH & (2)\end{matrix}$, die indessen an dem Uebelstand leidet, dass sie in Lösung allmählich in die unwirksame, isomere Para-Verbindung übergeht; von dieser ist das Aluminiumsalz als Sozal im Handel.

Asaprol ist das Calciumsalz. Alumnol das Aluminiumsalz einer β-Naphtolsulfosäure.

Eine hervorragende antiseptische Kraft wird dem Diaphtherin, dem basischen o-Oxychinolinsalz der o-Phenolsulfosäure, $HO.C^9H^6N.HSO^3.C^6H^4.OH.N.C^9H^6OH$ zugeschrieben, welches in gelben, leicht löslichen Prismen krystallisiert, neutral und ohne Reizwirkung ist.

Schliesslich sind noch eine Anzahl von jodhaltigen Phenolderivaten in neuerer Zeit in Gebrauch gekommen, die ihre antiseptischen Eigenschaften zum Teil dem Jod verdanken

und einen Ersatz für das Jodoform bieten sollen; so das Aristol, Dithymoldijodid

$$\begin{array}{l} C^6H^2(CH^3)(C^3H^7)OJ \\ | \\ C^6H^2(CH^3)(C^3H^7)OJ \end{array}$$

; das Europhen, Isobutyl-o-Kresoljodid $C^6H^3(C^4H^9)(CH^3)OJ$; die Sozojodole, Salze der Dijod-p-Phenolsulfosäure $C^6H^2J^2(OH).HSO^3$; das Losophan, Trijod-m-Kresol $C^6HJ^3(CH^3)OH$ u. a.

Wieviel von den so zahlreichen Antisepticis sich im Arzneischatze eine dauernde Heimstätte erwerben werden, ist freilich eine Zukunftsfrage.

Ausser dem Benzol und seinen Homologen finden sich im Steinkohlenteer noch kompliziertere Verbindungen, welche wir uns ähnlich konstituiert denken wie das Benzol selbst, nur dass in ihnen mehrere Benzolkerne aneinandergelagert sind. Dahin gehören das

```
        H     H
        C     C
      //  \ C / \\
   CH          CH
   |      ||    |
   CH          CH
      \\  / C \ //
        C     C
        H     H
```

Naphtalin;

```
      H     H     H
      C     C     C
    //  \ C / \ C / \\
  HC      ||  |  ||    CH
  HC      ||  |  ||    CH
    \\  / C \ / C \ //
      C     C     C
      H     H     H
```

Anthracen,

welches als Stammsubstanz der Krapp-(Alizarin-)Farbstoffe von grosser Bedeutung ist; mit demselben isomer ist das Phenanthren, noch komplizierter gebaut das Chrysen $C^{18}H^{12}$ u. a. m. Sie sehen leicht, dass die Zahl der sich von diesen Kohlenwasserstoffen ableitenden Verbindungen ungleich grösser sein muss als die der Benzolderivate.

XII. Vorlesung.

In der heutigen letzten Vorlesung gestatten Sie mir, Ihnen eine Körperklasse vorzuführen, welche von Tag zu Tag eine immer grössere Bedeutung gewinnt, und die schon heute für die praktische Medizin von ausserordentlicher Wichtigkeit ist. Es ist die Körperklasse, von welcher sich die natürlichen Alkaloide ableiten, die „*Pyridinreihe*“. Für sie ist das Pyridin dasselbe wie das Benzol für die aromatischen Verbindungen. Auch hier ist die Zahl der möglichen Derivate ungeheuer gross, sehr viele derselben sind auch bereits dargestellt worden, doch ist, da das Gebiet noch verhältnismässig neu ist, hier noch viel Spielraum zur freien Entfaltung der Kräfte.

Das Pyridin ist ein stickstoffhaltiger Körper, ein Benzol, in welchem eine ≡CH-Gruppe durch das gleichwertige Stickstoffatom ersetzt ist:

```
      H                    H
      C                    C
    //  \                //  \
 HC      CH           HC      CH
  |      ||            |      ||
 HC      CH           HC      CH
    \\  /                \\  /
      C                    N
      H
   Benzol               Pyridin
```

In demselben können die Wasserstoffatome wieder durch andere Elemente oder Gruppen ersetzt werden, wodurch man zu substituierten, bezw. homologen Pyridinen gelangt. Schon durch Ersatz von *einem* Wasserstoffatom tritt — im Gegensatze zum Benzol — Isomerie ein, die durch die verschiedene Stellung des Substituenten zum Stickstoff bedingt ist.

```
      H                 H                 H
      C                 C                 C
   /     \           /     \           /  γ  \
HC         CH     HC β'   β CH     HC         CH
 |         ||      |         ||     |         ||
HC α'   α CH      HC         CH    HC         CH
   \\    /           \\    /          \\    /
      N                 N                 N
```

Um diese Stellungsisomerie zum Ausdrucke zu bringen, bezeichnet man jede Ecke des Sechsecks mit einem griechischen Buchstaben; die erste rechts vom Stickstoff mit α, die derselben gleichwertige, benachbarte linke Ecke mit α'. Die beiden folgenden Ecken rechts und links tragen die Bezeichnung β und β' und die dem Stickstoff gegenüberliegende γ.

Wir erhalten so durch Einführung einer Methylgruppe α-β-γ-Methylpyridin oder α-β-γ-Picolin; durch Einführung von Aethyl-, Propyl-, Butyl etc. erhält man α-β-γ-Aethyl-(Lutidin) Propyl-(Collidin)Butyl- etc. Pyridin. Diesen letzteren entsprechen natürlich wieder Isomere mit verschiedenen Seitenketten; z. B. sind isomer:

$$C^5H^4(C^2H^5)N \text{ und } C^5H^3(CH^3)^2N = \underset{\text{Lutidine}}{C^7H^9N},$$

ferner

$$\underset{\text{Propylpyridin}}{C^5H^4(CH^2CH^2CH^3)N;} \qquad \underset{\text{Isopropylpyridin}}{C^5H^4(CH^3 . CH . CH^3)N;}$$

$$\underset{\text{Methyläthylpyridin}}{C^5H^3(CH^3)(C^2H^5)N;} \qquad \underset{\text{Trimethylpyridin}}{C^5H^2(CH^3)^3N,}$$

die alle unter der Bezeichnung „Collidine“ zusammengefasst werden. Zu diesen gesellen sich noch die Stellungsisomeren.

Mit jedem höheren Homolog wächst natürlich die Zahl der Isomeren.

Auch in dieser Reihe ist die Oxydation ein einfaches Mittel, die Zahl und dadurch die Natur der Seitenketten festzustellen, denn auch hier wird aus jeder Seitenkette, welche ein Wasserstoffatom ersetzt, ein COOH. Liefert z. B. eine Pyridinbase, deren Zusammensetzung zu $C^8H^{11}N$ ermittelt ist, eine Pyridinmonocarbonsäure C^5H^4NCOOH, so muss die Konstitution der Base $C^5H^4(C^3H^7)N$ sein; erhält man eine

Dicarbonsäure $C^5H^3N(COOH)^2$, so ergiebt sich daraus für die Base die Formel $C^5H^3N(CH^3)(C^2H^5)$; eine Tricarbonsäure $C^5H^2N(COOH)^3$ endlich weist auf ein Trimethylpyridin $C^5H^2(CH^3)^3N$ hin.

Sind sämtliche stellungsisomeren Säuren bekannt, so giebt die Identifizierung der Säure auch sogleich die genaue Identifizierung der Base. Erhält man z. B. aus einer Base C^6H^7N, welche als Methylpyridin charakterisiert ist, eine mit der bekannten α-Pyridinmonocarbonsäure identische Säure, so ist damit die Konstitution des Methylpyridins als α-Base festgestellt:

H
C
HC CH
HC αC . COOH
N

α-Pyridinmonocarbonsäure

H
C
HC CH
HC αC . CH^3
N

α-Methylpyridin = α-Picolin

Ganz analog dem Benzol verhält sich das Pyridin freilich nicht; während es z. B. sehr leicht ist, in das Benzolmolekül Cl, Br, J, NO^2 etc. einzuführen, gelingt eine solche Substitution im Pyridin nur äusserst schwierig. Dann tritt als charakteristischer Unterschied noch die Basennatur des Pyridins und seiner Homologen auf; als Basen verbinden sie sich — genau wie Ammoniak — mit Säuren zu Salzen, wie

$C^5H^5N . HCl$; $C^5H^5N . HNO^3$; $(C^5H^5N)^2H^2SO^4$ etc.
idin / Salpetersaures Pyridin / Schwefelsaures Pyridin

Das Pyridin und viele seiner Homologen finden sich im „Tieröle“, dem Produkte der trockenen Destillation der Knochen, und im Steinkohlenteer. Sie lassen sich aber auch nach mannigfachen Methoden künstlich darstellen. Ein Beispiel solcher Darstellungsmethode sei folgendes:

Wenn man zu Pyridin Jodalkyl, z. B. CH^3J, fügt, so lagert sich dieses an den Stickstoff des Pyridins, wodurch man die Verbindung $C^5H^5N . CH^3J$ erhält. Wird diese auf höhere

Temperatur erhitzt, so tritt eine Umlagerung ein, die in folgendem Schema zum deutlichen Ausdruck kommt:

```
     H                           H                          CH³
     C                           C                           C
HC⁄    ⁄CH              HC⁄    ⁄CH                  HC⁄ γ   ⁄CH
HC     α CH   liefert   HC     α CCH³     und       HC       CH
     N                           N . HJ                      N . HJ
     CH³J              Jodwasserstoffsaures        Jodwasserstoffsaures
                       α-Methylpyridin             γ-Methylpyridin
```

Eine andere Reaktion, welche zu vielen Pyridinbasen geführt hat, besteht in der Einwirkung von Aldehyden auf α-Alkylpyridine; dieselbe geht entweder mit oder ohne Austritt von Wasser vor sich, wodurch man natürlich verschiedene Körper erhält, z. B.:

```
       H
       C
HC⁄       ⁄CH
HC       α C . CH|H² + O|HC . CH³
                        Aldehyd
       N
```

liefert entweder

```
       H
       C
HC⁄       ⁄CH
HC       α C . CH=CH . CH³ + H²O
       N
```

oder man erhält

```
       H
       C
HC⁄       ⁄CH
HC         C . CH² . CHOH . CH³
       N
```

Die Pyridinbasen sind meist Flüssigkeiten, deren niedere Glieder sehr durchdringend und nicht gerade angenehm riechen; die höheren Homologen zeigen einen mehr aromatischen Geruch.

Im Pyridinmolekül befinden sich drei doppelte Bindungen, die sich leicht sprengen lassen, am leichtesten durch aus Natrium und heissem absolutem Alkohol entwickelten nascierenden Wasserstoff; man gelangt so zu Hexahydropyridinbasen, deren erstes Glied das Piperidin ist:

H^2
C
H^2C CH^2
H^2C CH^2
N
H

Dasselbe findet sich, an Piperinsäure gebunden, im Pfeffer; es entsteht unter anderm beim Erhitzen von salzsaurem Pentamethylendiamin (Cadaverin):

$$(CH^2)^5(NH^2 . HCl)^2 = \underset{\text{Salmiak}}{NH^4Cl} + \underset{\text{Salzsaures Piperidin}}{C^5H^{11}N . HCl.}$$

Das Piperidin stellt eine nach Ammoniak und nach Sperma riechende Flüssigkeit dar.

Durch gewisse Reaktionen lassen sich mehrere Pyridinkerne vereinigen. Trägt man z. B. in Pyridin — oder ein Homolog — Natrium ein, so verbinden sich unter Austritt von 2 Wasserstoffatomen 2 Pyridinmoleküle miteinander; es entstehen Dipyridyle, z. B.:

H H
C C
HC α′ β′ γ C——C γ β α CH
N α β CH HC β′ α′ N
C C
H H

γ-Dipyridyl

Je nach der Stelle, an welcher die Bindung der beiden Ringe eintritt, erhält man verschiedene Körper, von denen einige eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Nikotin aufweisen.

Eine andere Reihe von Pyridinderivaten entsteht durch Aneinanderlagerung eines Benzol- und eines Pyridinkernes; das Anfangsglied derselben, von welchem sich wieder sehr viele Homologe, Isomere, Substitutions-, Oxydations- etc. Produkte ableiten, ist das Chinolin, welches dem Naphtalin analog konstituiert ist:

```
        H     H
        C     C
      //  \  / \\
    HC     C     CH
    |      ||     |
    HC     C     CH
      \\  / \  //
        N     C
              H
```

Endlich gibt es auch Verbindungen, in denen, gerade wie im Anthracen, Phenanthren u. s. w., mehr als zwei Ringe miteinander verkettet sind.

Pyridin, Piperidin und Chinolin sind die Stammsubstanzen der natürlichen Pflanzenalkaloide, welche man jetzt geradezu definiert als solche natürlichen Stickstoffverbindungen, die Pyridinderivate sind.

Man scheidet die Alkaloide in solche, welche nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, und solche, die ausser den genannten Elementen noch Sauerstoff enthalten. Die ersteren sind flüssige, flüchtige Substanzen; zu ihnen gehören Coniin, Nicotin, Sparteïn. Die letzteren sind meist fest und nicht unzersetzt destillierbar; dazu gehört die grosse Mehrzahl der Alkaloide: das Atropin. Cokaïn, Chinin, Morphin, Brucin, Strychnin u. s. w.

Die Aufklärung über die Konstitution dieser Alkaloide befindet sich noch nicht weit über die Anfangsstadien hinaus; die grosse Kompliziertheit der Moleküle, das eigenartige Wesen ihrer Reaktionen, die für jedes Alkaloid verschiedene, indivi-

duelle Behandlung, welche immer wieder das Auffinden neuer Arbeitsmethoden zur Voraussetzung hat, sind die Ursachen für die grosse Schwierigkeit und das langsame Vorwärtskommen auf diesem Gebiete.

Abgesehen vom Piperidin, gibt es nur ein Alkaloid, welches sicher bis zum Ende erforscht ist. Das ist das Coniin, das Alkaloid des Schierlings, Conium maculatum. Dasselbe ist als α-Propylpiperidin von A. W. Hofmann erkannt und von Ladenburg künstlich dargestellt worden. Diese Synthese wurde durch Kondensation von α-Methylpyridin mit Paraldehyd (s. S. 124) ausgeführt, wodurch man zu α-Allylpyridin gelangte:

```
            H
            C
          //  \
       HC      CH
        |      ||
       HC     αC . CH=CHCH³
          \\  /
            N
```

α-Allylpyridin

Wird dasselbe mit Natrium und Alkohol gekocht, so addieren sich an Stelle der vier doppelten Bindungen, welche gelöst werden, 8 Wasserstoffatome, und man gewinnt α-Propylpiperidin, Coniin:

```
            H²
            C
          /   \
      H²C      CH²
        |      |
      H²C      C . CH² . CH² . CH³
          \   /
            N
            H
```

Dasselbe ist, im Gegensatz zu der natürlichen Base, welche die Polarisationsebene nach rechts ablenkt, optisch inaktiv; es lässt sich aber mit Hilfe der weinsauren Salze spalten in ein Rechtsconiin und ein Linksconiin, von denen das erstere mit dem natürlichen identisch ist.

Das Nicotin $C^{10}H^{14}N^2$ und das Sparteïn $C^{15}H^{26}N^2$ sind ebenfalls schon recht gut gekannt, doch kann das letzte Wort über ihre Konstitution noch nicht gesprochen werden. Sie sind beide, namentlich das Sparteïn, viel komplizierter gebaut als das Coniin.

Das Sparteïn geht bei geeigneter Behandlung in ein sauerstoffhaltiges Alkaloid, in Oxysparteïn $C^{15}H^{24}N^2O$, über, das von therapeutischer Bedeutung zu werden verspricht, indem es den Blutdruck erhöht und das Herz zu kräftiger Thätigkeit anregt.

Recht weit ist man in der Erkenntnis des Atropins $C^{17}H^{23}NO^3$ gekommen. Dasselbe wird durch Behandeln mit Säuren oder Basen gespalten in Tropin $C^8H^{15}NO$ und Tropasäure $C^9H^{10}O^3$. Die Konstitution der letzteren ist bekannt, sie ist $C^6H^5CH\langle{}^{CH^2OH}_{COOH}$; die des Tropins im grossen und ganzen auch schon, wenngleich über die Konfiguration des Moleküls die Ansichten noch auseinandergehen.

Von Interesse und Wichtigkeit ist es, dass aus Tropin und Tropasäure wieder Atropin dargestellt werden kann, und dass man statt der Tropasäure auch andere Säuren, die eine Alkoholgruppe enthalten, zur Kondensation mit Tropin bringen kann, wodurch man künstliche Atropine, sog. Tropeïne, erhält. Dampft man z. B. Mandelsäure, Phenylglykollsäure, $C^6H^5\langle{}^{CHOH}_{COOH}$ mit Tropin und Salzsäure vorsichtig ein, so erhält man das Homatropin $C^{16}H^{21}NO^3$.

In naher Beziehung zum Atropin steht zunächst das Belladonnin, Hyoscyamin und Hyoscin, dann die Cokabasen, allen voran das Cocaïn $C^{17}H^{21}NO^4$. Es würde zu weit führen, wollte ich darauf näher eingehen.

Noch von manchem anderen Alkaloide, wie vom Brucin und Strychnin, dem Morphin und Pilocarpin, dem Berberin, den Chinabasen u. s. w., könnte ich Ihnen interessante Einzelheiten mitteilen, doch bei allen fehlen noch die abschliessenden oder Bruchstücke verbindenden Glieder.

In nahem Zusammenhange mit diesen Pflanzenalkaloiden stehen eine Anzahl von Körpern, welche der zerfallende Organismus bald nach dem Tode und der lebende in pathologischen Zuständen erzeugt. Die Klasse der ersteren umfasst die Fäulnisbasen, die „Ptomaïne“, deren Bildung in verwesenden Leichen für den gerichtlichen Experten eine Mahnung zur äussersten Vorsicht enthält.

Die Gruppe der durch pathogene Bakterien im Organismus erzeugten Substanzen sind zum Teil Gifte, die schnell zum Tode führen; die Bakterienkrankheiten, wie Cholera, Tuberkulose, Typhus etc., sind Vergiftungen, hervorgerufen durch die von den betreffenden Bakterien abgesonderten chemischen Stoffe. So erzeugen die Typhusbazillen das sehr giftige Typhotoxin $C^7H^{17}NO^2$; Milzbrandbazillen das Anthracin; in den Gliedern von Tetanuskranken findet man Tetanotoxin $C^5H^{11}N$ und Tetanin; im Harn Keuchhustenkranker Konvulsivin $C^5H^{19}NO^2$, und ähnliche Stoffe bei Cholera und Diphtheritis.

Auch ausserhalb des Organismus lassen sich diese Gifte, die „Toxalbumine“, durch pathogene Bakterien erzeugen. Durch Fällung mit Alkohol oder Blutlaugensalz und Essigsäure erhält man aus Tetanus-, Milzbrand-, Cholerakulturen nach Abtötung der Bakterien Niederschläge, welche in Wasser oder Glycerin löslich sind, die gewöhnlichen Eiweissreaktionen geben und, Versuchstieren eingespritzt, dieselben Tetanus- und Choleraerscheinungen hervorrufen wie die Bakterien selbst.

Zu diesen Toxalbuminen haben wir zu zählen Kochs Tuberculin und das von Klebs daraus hergestellte Tuberculocidin, welches die heftigen, von starkem Fieber begleiteten Nebenwirkungen des Tuberculins vermeiden soll; dann das Antidiphtheritin von Klebs und das Cancroin von Adamkiewicz.

Die chemische Natur dieser Toxalbumine ist noch in dichtes Dunkel gehüllt, aber ihre grosse Bedeutung für die praktische Medizin ist fraglos.

Hier, auf dem Gebiete der Alkaloide im weiteren Sinne,

ist für die Zukunft noch manche Frage zu lösen. Aber wir dürfen hoffen, dass wir auf dem Wege, welchen wir eingeschlagen haben, auch das Ziel erreichen werden, welches uns, in der Ferne freilich noch, verheissungsvoll winkt: Aufklärung der Konstitution dieser Verbindungen, Aufklärung ihrer Bildung ausserhalb und innerhalb des Organismus und damit ein weiteres Eindringen und Verstehen der noch mit so vielen Geheimnissen umgebenen Thätigkeit der lebenden Zelle.

Alphabetisches Register.

A.

Acetal 50, 55.
Acetaldehyd 56.
Acetaldoxim 55.
Acetamid 65.
Acetanilid 103.
Acetessigester 70.
Aceton 53, 60.
Acetonchloroform 60.
Acetondiäthylsulfon 51.
Acetonitril 63.
Acetphenylhydrazon 55.
Acetylchlorid 64.
Acetylen 29.
Acrose 86.
Adonit 52.
Aepfelsäure 73.
Aequivalent 9.
Aequivalentgewicht 9.
Aethan 22.
Aether 28, 48.
Aether, zusammengesetzte 47.
Aethyl 25.
Aethyläther 48.
Aethylaldehyd 56.
Aethylalkohol 45.
Aethylbenzoësäure 109.
Aethylbenzol 99.
Aethylbromid 28, 32.
Aethylchlorid 28, 30, 32.
Aethylen 23, 26.
Aethylenalkohol 49.
Aethylenbromid 27, 32.
Aethylenchlorid 27, 32.
Aethylendiamin 82.
Aethylendicarbonsäure 72.
Aethylenjodid 27.
Aethylharnstoff 78.
Aethyljodid 28, 32.
Aethylidenalkohol 50.
Aethylidenbromid 33.
Aethylidenchlorid 32.
Aethylidendiäthylsulfon 51.
Aethylidendicarbonsäure 75.
Aethylidenjodid 33.
Aethylidenverbindungen 32.
Aethylmercaptan 49.
Aethylpinakon 60.
Aethylpyridin 121.
Aethylschwefeläsure 28.
Aethylviolett 105.
Agathin 112.
Aldehydammoniak 54.
Aldehyde 42, 43, 53.
Aldosen 84.
Alizarin 120.
Alizaringelb 118.
Alkaloïde 126.
Alkohol 28, 82.
Alkohole 39.
Allotropie 15.
Allylen 29.
Ameisensäure 66.
Amide 65.
Amidobenzol 101.
Amidobernsteinsäure 73.
Amidobernsteinsäureamid 74.
Amidoessigsäure 69.
Amidophenol 115.
Amine 81.
Aminsäuren 65.
Amygdalin 92.
Amylaldehyd 59.
Amylalkohol 46.
Amylharnstoff 78.
Analgen 104.
Anhydride 64.

Anilin 101, 103.
Anilinblau 105.
Anisol 115.
Anthracin 128.
Antidiphtheritin 128.
Antifebrin 103.
Antimon 9.
Antipyrin 113.
Antispasmin 112.
Arabinose 85.
Aristol 119.
Aromatische Verbindungen 96.
Arsen 9.
Asaprol 118.
Aseptol 118.
Asparagin 74.
Asparaginsäure 73.
Atom 8.
Atomgewicht 8.
Atomvolum 12.
Atropin 127.
Azobenzol 114.
Azooxybenzol 114.
Azoverbindungen 113.

B.

Baryum 9.
Basen 80.
Belladonnin 127.
Benzalbromid 111.
Benzaldehyd 109.
Benzoësäure 109, 111.
Benzol 96, 108.
Benzolsulfonsäure 100.
Benzonitril 108.
Benzylalkohol 109.
Benzylamin 109.
Berberin 127.
Bernsteinsäure 72.
Bernsteinsäureanhydrid 64, 72.
Betol 112.
Bilineurin 83.
Biosen 84, 87.
Bittermandelöl 109.
Bleiessig 68.
Brenzcatechin 116.
Brom 7.
Bromaceton 61.
Bromal 59.
Bromalhydrat 59.
Brombenzol 108.
Bromchloroform 37.
Bromessigsäure 68.
Bromoform 37.
Brucin 127.
Butan 22.
Buttersäure 70.
Butyl 25.
Butyläther 49.
Butylaldehyd 59.
Butylalkohol 46.
Butylen 25.
Butyloxyd 49.
Butylpyridin 122.

C.

Cadaverin 83.
Calcium 9.
Cancroin 128.
Capronsäure 70.
Caramel 88.
Carbaminsäure 77.
Carbamid 77.
Carbolsäure 116.
Carnin 80.
Carvol 116.
Cellulose 90.
Chinabasen 127.
Chinolin 125.
Chlor 6.
Chloral 57.
Chloralalkoholat 58.
Chloralchloroform 35.
Chloralhydrat 58.
Chlorbenzoësäure 110.
Chlorbenzol 108.
Chloressigsäure 65.
Chlorjodoform 38.
Chlorkohlenoxyd 77.
Chlormethyl 30.
Chloroform 35.
Chlorphenol 115.
Chlorwasserstoff 6.
Cholin 83.
Citronensäure 75.
Cocaïn 127.
Coffeïn 80.
Collidin 121.
Collodium 91.
Coniferin 92.
Coniferylalkohol 92.
Coniin 126.
Convulsivin 128.
Crotonylen 29.

Cyanäthylbenzol 108.
Cyanbenzol 108.
Cyanessigsäure 68.
Cyanhydrin 54.
Cyanursäure 80.

D.

Dalton 7.
Dextrin 90.
Dextrose 85.
Diäthylendiamin 82.
Diäthylthioacetal 50.
Diamant 15.
Diamidobenzol 101.
Diamine 82.
Diaphtherin 118.
Diastase 91.
Diazobenzol 107.
Diazoverbindungen 107.
Dibromaldehyd 59.
Dibrombenzoësäure 111.
Dicarbonsäuren 62.
Dichloracetaldehyd 57.
Dichloraceton 61.
Dichloressigsäure 65.
Dichlorphenol 115.
Dijodsalicylsäure 112.
Dimethylacetal 50.
Dimethylamin 81.
Dimethylbenzol 99.
Dimethylketon 53.
Dimethylphenol 116.
Dinitrobenzol 101.
Dinitrophenol 115.
Dioxybenzol 116.
Dioxybernsteinsäure 74.
Diphenyl 99.
Diphenylamin 101.
Dipyridyl 124.
Disaccharide 84, 87.
Disulfone 51.
Dithiosalicylsäure 112.

E.

Eisessig 67.
Ekaaluminium 13.
Ekabor 13.
Ekasilicium 13.
Emulsin 91.
Eosin 117.
Essigäther 69.
Essigsäure 67.
Essigsäureanhydrid 64.
Essigsaure Salze 68.
Erythrit 52.
Erythrose 85.
Ester 47, 63.
Euphorin 77.
Europhen 119.
Exalgin 103.

F.

Fäulnisbasen 129.
Fettreihe 22.
Fettsäuren 62.
Fluoresceïn 117.
Formaldehyd 55.
Formamid 65.
Formose 86.
Fruchtzucker 85.
Fuchsin 104.
Funktion, periodische 10.
Furfuran 94.
Fuselöle 46.

G.

Gährung 45.
Gallacetophenon 118.
Gallium 14.
Germanium 14.
Gesetz, periodisches 12.
Glukose 85.
Glycerin 51.
Glycerose 85.
Glycogen 90.
Glycokoll 69.
Glycol 50.
Glycolsäure 69.
Glycoside 84, 91.
Graphit 15.
Graphitsäure 16.
Grubengas 22.
Gruppe 12.
Guajakol 116.
Guanidin 79.
Guanin 80.
Gummiarten 90.

H.

Harnsäure 79.
Harnstoff 77.
Heptan 22.
Heptylalkohol 46.
Hexahydropyridin 125.
Hexamethylbenzol 99.
Hexan 22.
Hexaoxybenzol 117.
Hexose 85.
Hexylalkohol 46.
Hexylsäure 70.
Hippursäure 69.
Holzgeist 44.
Homatropin 127.
Homologe Reihe 22.
Homosalicylid-Chloroform 36.
Hydrazin 113.
Hydrazobenzol 114.
Hydrazone 55, 85.
Hydrochinon 117.
Hyoscin 127.
Hyoscyamin 127.
Hypoxanthin 80.

I u. J.

Inulin 90.
Invertzucker 88.
Jod 7.
Jodaldehyd 59.
Jodessigsäure 68.
Jodmethyl 31.
Jodoform 37.
Jodtoluol 108.
Isobernsteinsäure 75.
Isobuttersäure 70.
Isobutylaldehyd 59.
Isobutylalkohol 46.
Isobutylen 25.
Isomerie 21.
Isopropylalkohol 46.
Isopropylchlorid 30.
Isovaleriansäure 70.

K.

Kaffeïn 80.
Kalium 7.
Ketone 42, 53, 59.
Ketosen 84.
Kieselsalz 71.
Kohle, amorphe 15.
Kohlendioxyd 17.
Kohlenhydrate 84.
Kohlenoxyd 17.
Kohlensäure 76.
Kohlensäureanhydrid 17.
Kohlenstoff 15.
Kohlenstoffbaryum 29.
Kreatin 79.
Kreatinin 79.
Kreolin 118.
Kreosot 116.
Kresalole 112.
Kresole 100, 108, 115, 118.

L.

Laab 91.
Lactose 87.
Lävulose 86.
Lavoisier 6.
Lecithin 83.
Leucin 70, 71.
Lichenin 90.
Liebig 78.
Linksweinsäure 74.
Losophan 119.
Lutidin 122.
Lysol 118.

M.

Malonamid 65.
Malonaminsäure 65.
Malonsäure 69, 72.
Maltose 87, 88.
Malzzucker 87.
Mandelsäure 128.
Mannit 52, 85.
Mannose 85.
Masse 10.
Melicitose 89.
Melitriose 89.
Merkaptane 49.
Mesoweinsäure 74.
Metacetin 104.
Metachloral 58.
Metaldehyd 56.
Methan 22.
Methyl 25.
Methyläther 48.

Methyläthyläther 49.
Methyläthylharnstoff 78.
Methyläthylketon 54.
Methyläthyloxyd 49.
Methyläthylpinakon 60.
Methylal 55.
Methylaldehyd 55.
Methylalkohol 44.
Methylamin, mono 81.
Methylchlorid 30.
Methylen 26.
Methylenblau 105, 106.
Methylenbromid 32.
Methylenchlorid 32.
Methylenjodid 32.
Methyljodid 31, 38.
Methylmerkaptan 49.
Methylphenol 115, 118.
Methylphenylhydrazin 113.
Methylpinakon 59.
Methylpropylphenol 116.
Methylpyridin 121.
Methylviolett 105.
Milchsäure 70.
Milchzucker 87, 88.
Moissan 16.
Molekül 8.
Monobromaceton 61.
Monobromaldehyd 59.
Monocarbonsäuren 62.
Monochloraceton 61.
Monochloraldehyd 57.
Monojodaceton 61.
Monojodaldehyd 59.
Monosaccharide 84.
Monosen 84.
Morphin 127.
Murexid 80.
Myronsäure 92.
Myrosin 91.

N.

Natrium 7.
Natriumacetessigester 70.
Neuridin 83.
Neurin 84.
Nicotin 125, 127.
Nitrile 63.
Nitroanilin 101.
Nitrobenzol 101.
Nitrocellulose 91.
Nitrophenol 115.
Nitrosodimethylanilin 102.
Nitrosodiphenylamin 102.
Nitrosomethylanilin 102.
Nitrosoverbindungen 82.

O.

Octan 22.
Oelsäure 71.
Osazone 85.
Oxäthyltrimethylammoniumhydr-oxyd 83.
Oxalsäure 71.
Oxime 55.
Oxybenzoësäure 111.
Oxybernsteinsäure 73.
Oxycyanide 54.
Oxydation 6.
Oxyessigsäure 69.
Oxyhydrochinon 117.
Oxypropionsäure 70.
Oxyspartein 127.

P.

Palmitinsäure 71.
Paraffine 23.
Paraformaldehyd 56.
Paraldehyd 55, 56.
Paramylon 90.
Pentamethylen 93.
Pentamethylendiamin 83.
Pentan 22.
Pentaoxybenzol 117.
Pentose 85.
Pergamentpapier 91.
Petroleumkohlenwasserstoffe 23.
Phenacetin 103.
Phenetol 115.
Phenocoll 104.
Phenole 100, 102, 108, 114.
Phenol 116.
Phenylamin 101.
Phenyldimethylpyrazolon 113.
Phenylendiamin 101.
Phenylhydrazin 113.
Phenylurethan 77.
Phlogiston 5.
Phloroglucin 117.
Phosgen 76.
Phtalsäure 111.
Picolin 122.

Pikrinsäure 115.
Pilocarpin 127.
Pinakone 59.
Piperazin 83.
Piperidin 124.
Polysaccharide 84, 89.
Propan 22.
Propionitril 63.
Propionsäure 70.
Propionylbromid 64.
Proportionen, konstante 6.
— multiple 7.
Propyl 25.
Propyläther 49.
Propylaldehyd 59.
Propylalkohol 46.
Propylchlorid 30.
Propylen 24.
Propyloxyd 49.
Propylphenol 100.
Propylpiperidin 127.
Propylpyridin 121.
Prout 14.
Pseudobutylen 25.
Purpursäure 80.
Putrescin 83.
Ptomaïne 128.
Pyoktanin 105.
Pyridin 120, 121.
Pyrogallol 117.
Pyroxylin 91.
Pyrrol 94.
Pyrrolidin 95.

R.

Rechtsweinsäure 74.
Reihe 12.
Resorcin 116.
Ribose 85.
Röstdextrin 90.
Rohrzucker 87.
Rosanilin 116.

S.

Saccharose 87.
Säuredextrin 90.
Säureradikale 64.
Salicin 92.
Salicylalkohol 92.
Salicylidchloroform 36.
Salicylsäure 92, 110.
Saligenin 92.
Salocoll 112.
Salole 112.
Salophen 112.
Sapocarbol 118.
Sauerstoff 7.
Scandium 14.
Schwefel 9.
Schwefelwasserstoff 9.
Schiessbaumwolle 91.
Schlagende Wetter 22.
Schweinfurter Grün 68.
Selen 13.
Senföl 93.
Silber 7.
Sinkalin 84.
Solutol 118.
Solveol 118.
Sozal 118.
Sozojodol 119.
Sozolsäure 118.
Sparteïn 125, 127.
Spermin 82.
Spiritus 45.
Stärke 89.
Stärkezucker 85.
Stas 14.
Stearinsäure 71.
Stickstoff 7.
Sulfonal 51.
Sumpfgas 22.
Strychnin 128.
System, periodisches 12.

T.

Tellur 13.
Temperatur, kritische 17.
Tertiärer Amylharnstoff 78.
Tetanin 128.
Tetanotoxin 128.
Tetraäthylharnstoff 78.
Tetrabrommethan 38.
Tetrachlorkohlenstoff 38.
Tetrachlormethan 38.
Tetrajodmethan 38.
Tetramethylammoniumjodid 81.
Tetramethylen 93.
Tetramethylendiamin 83.
Tetranitrobenzol 101.
Tetraoxybenzol 117.
Tetronal 51.

Tetrose 85.
Theobromin 80.
Thioacetale 50, 55.
Thioharnstoff 79.
Thiophen 94.
Thiophenol 115.
Thiosäuren 65.
Thymol 116.
Toluidine 103.
Toluol 99, 108.
Toxalbumine 128.
Traubensäure 74.
Traubenzucker 85.
Triäthylendiamin 82.
Tricarbonsäuren 62.
Trichloracetaldehyd 57.
Trichloressigsäure 58, 65.
Trichlormethan 35.
Trimethylamin 81.
Trimethylen 93.
Trinitrobenzol 101.
Trinitrophenol 115.
Trional 51.
Triose 85.
Trioxybenzol 117.
Trioxymethylen 55, 56.
Triphenylamin 101.
Trisaccharide 89.
Tropasäure 127.
Tropeïn 127.
Tropin 127.
Tuberkulin 128.
Tuberkuloeidin 128.
Typhotoxin 128.

U.

Urethane 77.
Ursubstanz 14.

V.

Valeraldehyd 59, 70.
Valeriansäure 70.
Vanillin 92.
Verbindungsgewichte 7.
Verbrennung 6.

W.

Wasserstoff 6.
Weingeist 45.
Weinsäure 74.
Wetter, schlagende 22.
Wöhler 77.
Wollaston 8.

X.

Xanthin 80.
Xylenole 108, 116.
Xylidine 103.
Xylole 99.
Xylose 85.







